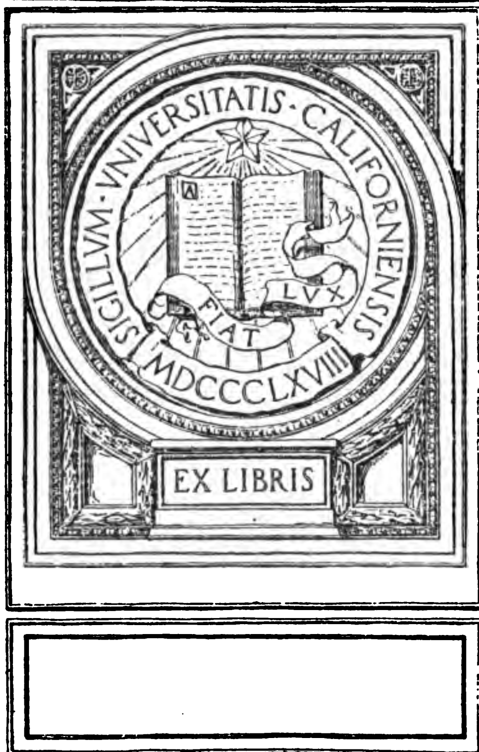


Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen

von

Dr. Hans Meyer


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

Anleitung zur quantitativen Bestimmung

der

organischen Atomgruppen.

Von

Dr. Hans Meyer,
Assistent für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.



Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1897.

Vorwort.

Das vorliegende Schriftchen verfolgt in erster Linie den Zweck, den Studirenden der organischen Chemie als analytischer Leitfaden zu dienen, wird aber auch — wie ich hoffe — manchem erfahreneren Fachgenossen gelegentlich von Nutzen sein.

Mit der weiteren Verbreitung der Methoden und der dadurch bedingten Sichtung des Guten vom Minderwerthigen wird auch das von vielen Seiten gegen diese Art des organisch-analytischen Arbeitens gehegte Misstrauen schwinden und wird gewiss in kurzer Zeit auch dieses, bis jetzt mit Unrecht wenig gepflegte Kapitel der chemischen Forschung die ihm gebührende Beachtung und Entwicklung finden.

In der Beschreibung der einzelnen Verfahren bin ich in der Regel den Originalangaben gefolgt, habe indess überall dort, wo diesbezüglich Erfahrungen zu Gebote standen, die zweckmässigste Modifikation der Methode der Beschreibung zu Grunde gelegt.

Ausser den in den Anmerkungen aufgeführten Arbeiten habe ich noch die folgenden grösseren Werke wiederholt zu benutzen Gelegenheit gefunden:

Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl.

Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten, 2. Aufl.

Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 2. Aufl.

V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie.

Seelig, Organische Reaktionen und Reagentien.

Vortmann, Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe.

Dass ich auch die Kohlenstoff-freien N- und J-haltigen Atomkomplexe unter die „organischen" gerechnet habe, bedarf wohl kaum der Begründung.

Und somit sei dieses Büchlein der wohlwollenden Nachsicht seiner Leser empfohlen.

Wien, im April 1897.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Verzeichniss der Titelabkürzungen.

Am. Chem. Journ.	American chemical Journal.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. de Ch. Ph.	Annales de Chimie et de Physique.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie.
B.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull.	Bulletins de la Société Chimique de Paris.
C.	Chemisches Centralblatt.
Ch. R.	Chemische Revue.
Ch. Ztg.	Chemiker-Zeitung.
Ch. N.	Chemical News.
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des sciences (Paris).
Dingl.	Dingler's polytechnisches Journal.
Gazz.	Gazzetta chimica italiana.
H.	Beilstein, Handbuch.
J. Am.	Journal of the American Chemical Society.
Journ. chem. soc.	Journal of the chemical society of London.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
M.	Monatshefte für Chemie.
Rec.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Trans.	Transactions of the Chemical Society.
W. Ann.	Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie.
Z.	Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. An.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. anal. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. f. Ch.	Zeitschrift für Chemie.
Z. physiol. Ch.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Rüb.	Zeitschrift des Vereines für Rübenzuckerindustrie.

Einleitung.

Während in der anorganischen Chemie die Bestimmung der Atomgruppen (Ionen) die fast ausschliesslich geübte Form der quantitativen Analyse bildet, weil sie, dem momentanen Stande der Wissenschaft entsprechend, zur Charakterisirung der Substanzen genügt, bedarf bei den organischen Verbindungen die Elementaranalyse zu diesem Zwecke noch weiterer Behelfe.

Mit der fortschreitenden Erkenntniss der Konstitution der Kohlenstoffverbindungen machte sich daher das Bedürfniss nach Methoden geltend, welche es gestatten, die nähere Anordnung der Atome im Molekül analytisch zu ermitteln, worüber die Bestimmung der procentualen Zusammensetzung natürlich nichts aussagen kann.

So entstanden, hauptsächlich den Anforderungen der technischen Chemie angepasst, zur Specialbestimmung der organischen Atomkomplexe die „Quantitativen Reaktionen“, welche in der Analyse der Fette und Wachsarten, der Harze und ätherischen Oele, des Kautschuks, Leims und Papiers u. s. w. als Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl, Methoxylzahl, Acetylzahl, Karbonylzahl etc. ausgebreitete Anwendung gefunden haben.

Die wissenschaftliche Forschung kann sich nun freilich nicht immer mit der Ausmittelung derartiger „Zahlen“ als dem Ausdrucke für den Verbrauch an einem gewissen Reagens durch eine gewogene Substanzmenge begnügen, muss vielmehr im Allgemeinen für jede Gruppe organischer Verbindungen be-

sondere Verfahren ausmitteln, um die quantitative Bestimmung des betreffenden Radikals durchführen zu können.

Denn die Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen, welche ja nur zum Theile Ionenreaktionen sind, hängen in hohem Maasse ab von der Konfiguration und den Gleichgewichtsbedingungen im Molekül, so dass bei sonst sehr ähnlichen Körpern einmal in Folge sterischer Hinderung eine Reaktion ausbleiben, ein anderes Mal, etwa in Folge von Substitution, eine Atomgruppe Charakter und Funktionen einer anderen Gruppe annehmen kann; wie denn auch oft die Beschränkung auf krystallisirbare oder unzersetzt flüchtige Derivate nothwendig ist.

Während also in der Chemie der anorganischen Verbindungen der Verlauf einer Reaktion nur durch das Wesen des zu bestimmenden Ions geregelt wird, so dass die analytischen Methoden in gewissem Sinne von der Natur des zu untersuchenden Körpers unabhängig und daher von weitgehendster Anwendbarkeit sind, hat die organische Analyse nur wenige allgemein gültige Verfahren — wie die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode —, gewöhnlich bleibt es dem Analytiker überlassen, die für den Specialfall passendste Methode auszuwählen, oder selbst durch Kombination mehrerer Verfahren die sicherste Bestimmungsart zu ergründen.

Was bis jetzt auf diesem Gebiete — der Aufstellung von Methoden zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen — geleistet wurde, ist in den folgenden Zeilen zusammengestellt, und mag als Richtschnur dienen, in welcher Art für nicht vorhergesehene Fälle neue Methoden zu schaffen wären.

I.

Bestimmung der Hydroxylgruppe $(-\overset{I}{O}-H)$.

Zur quantitativen Bestimmung der Hydroxylgruppe in organischen Substanzen stellt man Derivate derselben nach folgenden Methoden dar:

1. durch Acylirung,

wobei namentlich die Radikale der

Essigsäure,
Benzoësaure und deren Substitutionsprodukte,
Benzolsulfonsäure,

ferner seltener die Reste der

Propionsäure,
Isobuttersäure oder
Phenylessigsäure in das Molekül des hydroxylhaltigen Körpers eingeführt werden,

2. durch Alkylirung oder
3. Phenylirung,
4. durch Darstellung der Karbamate,
5. durch Ableitung der Phenylkarbaminsäureäther.

In der Regel wird man sich mit Acetyl- und Benzoylderivaten der zu untersuchenden Körper bescheiden, wobei wieder die Acetylirungsmethode von Liebermann und Hörmann[1]) und die Benzoylirungsmittel nach Lossen, respektive Schotten-Baumann[2]) zumeist gebräuchlich sind, doch müssen manchmal

[1]) Seite 7.

[2]) Seite 16.

auch die anderen Bestimmungsmethoden der Hydroxylgruppe zur Konstitutionsermittlung versucht werden.

Dass bei stickstoffhaltigen Verbindungen auf Imid- und Amid-Wasserstoff zu vigiliren ist, ist selbstverständlich.

Ebenso ist der Wasserstoff der SH-Gruppe der Acylirung etc. zugänglich.

In gewissen Fällen kann übrigens auch Acylirung stattfinden, wo keine Hydroxylgruppen vorliegen.

So liefert nach Sarawo[1]) und Buchka[2]) das Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylhydrochinon; das Chloranil nach Graebe[3]) mit Acetylchlorid Diätyltetrachlorhydrochinon und das Galleïn, welches nur zwei freie Hydroxyle besitzt, einen Tetraacetyl- und einen Tetrabenzoyläther[4]).

Immer muss man sich davon zu überzeugen trachten, dass das acylirte Produkt wieder durch Verseifung in den ursprünglichen Hydroxylkörper überführbar ist, oder wenigstens davon, dass das Reaktionsprodukt wirklich den Säurerest aufgenommen hat, den man einführen wollte.

Durch acylirende Reagentien tritt nämlich öfter Isomerisation oder Polymerisation ein, oder wird Anhydridbildung verursacht u. s. w.

So entsteht nach Benedikt und Ehrlich[5]) aus Orthozimmtkarbonsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das isomere Benzhydrylessigkarbonsäureanhydrid, aus Kantharsäure nach Anderlini und Ghiro[6]) beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohre Isokantharidin.

---

[1]) B. 12, 680.
[2]) B. 14, 1327.
[3]) Ann. 146, 13.
[4]) Buchka, B. 14, 1327.
[5]) M. 9, 529.
[6]) B. 24, 1998.

A. Acetylirungsmethoden.

1. Die Verfahren zur Acetylirung.

Zur Ableitung von Acetylderivaten aus hydroxylhaltigen Substanzen dienen folgende Reagentien:

1. Acetylchlorid,
2. Essigsäureanhydrid, Natriumacetat,
3. Eisessig.

a) Acetylirung mittelst Acetylchlorid.

α) Manche Hydroxylderivate reagiren mit Acetylchlorid schon bei Vermischen oder Digeriren auf dem Wasserbade.

Zweckmässig arbeitet man in Benzollösung, indem man äquimolekulare Mengen der Substanz und des Säurechlorids am Rückflusskühler kocht, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist.

Wenn keine Gefahr vorhanden ist, dass durch die frei werdende Säure sekundäre Reaktionen (Verseifung) eintreten könnte, schliesst man auch gelegentlich die unverdünnte Substanz mit dem Säurechloride im Rohre ein[1]).

Bei einigen zweibasischen Oxysäuren der Fettreihe, welche, wie z. B. Schleimsäure, der Einwirkung von siedendem Acetylchlorid widerstehen, wird Zusatz von Chlorzink empfohlen (Seelig[2])).

Acetylchlorid wirkt überhaupt nur leicht auf Alkohole und Phenole ein, kann aber andererseits bei mehratomigen Säuren zu Anhydridbildung führen. In derartigen Fällen lässt man das Reagens auf den Ester einwirken. Man erhält so ein Säurederivat des Esters, welches viel leichter destillirbar ist als die freie Säure. (Wislicenus[3]).)

---

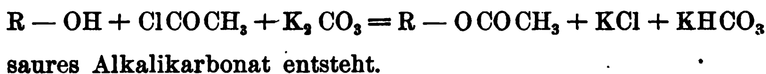
[1]) Ueber einen derartigen interessanten Fall von Verseifung berichten Herzig und Schiff B. 30, 380.

[2]) Seite 258.

[3]) Ann. 129, 17.

b) Vortheilhafter als die erwähnte, sogenannte saure Acetylirung ist das von L. Claisen[1]) angegebene Verfahren.

Die in Aether oder Benzol gelöste Substanz wird mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid und trockenem Alkalikarbonat digerirt und die Menge des letzteren so bemessen, dass nach der Gleichung:



$$R - OH + ClCOCH_3 + K_2CO_3 = R - OCOCH_3 + KCl + KHCO_3$$

saures Alkalikarbonat entsteht.

c) Ueber das Acetyliren mit Acetylchlorid und wässeriger Lauge siehe Seite 18.

d) Manchmal empfiehlt es sich auch, die zu acetylirende Substanz in Pyridin zu lösen und dann das Säurechlorid einwirken zu lassen. (A. Deninger[2]).)

e) Feist erzielte Acylirung des Diacetylacetons nur dadurch, dass er auf das Baryumsalz der Substanz Acetylchlorid in der Kälte einwirken liess[3]).

f) Statt fertigen Säurechlorids kann man auch PCl_3 oder besser $POCl_3$ oder auch Chlorkohlenoxyd auf ein äquivalentes Gemisch von Essigsäure und Substanz einwirken lassen[4]).

Man versetzt z. B. gleiche Moleküle CH_3COOH und C_6H_5OH in einem mit Tropftrichter versehenen, auf 80° erwärmten Kolben allmählich mit $^1/_3$ Mol. Phosphoroxychlorid, giesst nach beendigter HCl-Entwicklung in kalte verdünnte Sodalösung, wäscht das ausgeschiedene Oel mit sehr verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rektificirt.

b) Acetylirung mit Essigsäureanhydrid.

a) Um mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren, kocht man in der Regel die Substanz mit der 5—10fachen Menge Anhydrid, oder erhitzt eventuell im Einschlussrohre mehrere Stunden lang.

b) Manchmal darf indes die Einwirkung nur kurze Zeit

---

[1]) B. 27, 3182.
[2]) B. 28, 1322.
[3]) B. 28, 1824.
[4]) Seelig, 258.

bei mässiger Temperatur andauern. So konnte Bebirin[1]) nur durch kurzes Digeriren bei 40—50° acetylirt werden, bei längerer Einwirkung des Anhydrids wurde ein amorpher, nicht einheitlicher Körper gebildet.

c) In der Regel setzt man nach dem Vorschlage von C. Liebermann und O. Hörmann[2]) dem Essigsäureanhydrid, das in 3—4 facher Menge angewandt wird, gleiche Theile essigsaures Natron und Substanz zu und kocht kurze Zeit — bei geringen Substanzmengen nur 2—3 Minuten — am Rückflusskühler.

Die Wirksamkeit des Zusatzes von Natriumacetat scheint nach Liebermann darauf zu beruhen, dass zuerst das Natronsalz der zu acetylirenden Substanz entsteht und dieses dann gegen Essigsäureanhydrid reagirt.

Von allen Acetylirungsmethoden liefert diese die zuverlässigsten Resultate und führt fast ausnahmslos zu vollständig acylirten Verbindungen. Resistent hat sich indessen nach J. Diamant[3]) das α-Hydroxyl der Oxychinoline erwiesen, das übrigens der Benzoylirung zugänglich ist.

d) Man kann zur Acetylirung auch ein Gemisch von Anhydrid und Acetylchlorid verwenden, oder dem Anhydrid zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure zusetzen. (Grönewald[4]).)

e) Einen Zusatz von Chlorzink hat H. Schiff[5]) einen solchen von Zinntetrachlorid H. A. Michael[6]) empfohlen.

c) Acetylirung durch Eisessig.

Durch Erhitzen der zu acetylirenden Substanz mit Eisessig, eventuell unter Druck, lässt sich öfters Acetylirung, namentlich von alkoholischem Hydroxyl erzielen.

---

[1]) B. 29, 2057.
[2]) B. 11, 1619.
[3]) M. 16, 770, vgl. La Coste und Valeur, B. 20, 1822.
[4]) Arch. Pharm. 228, 124.
[5]) Ch. Ztg. 20, 865.
[6]) B. 27, 2686.

Auch hier ist Zusatz von Natriumacetat von Vortheil.

Manchmal führt dieses Verfahren allein zum Ziele.

So gibt das Kampherpinakonanol bei kurzem Erwärmen mit Essigsäure das stabile und beim vierundzwanzigstündigen Stehen mit kaltem Eisessig das labile Acetylderivat, während Anhydrid auch beim Kochen nicht einwirkt und Acetylchlorid zur Chloridbildung führt. (Beckmann[1].)

2. Isolirung der Acetylprodukte.

Um die gebildeten Acetylprodukte zu isoliren, giesst man in Wasser, oder entfernt die überschüssige Essigsäure durch Kochen mit Methylalkohol und Abdestilliren des entstandenen Esters, oder man destillirt das Anhydrid im Vakuum ab.

Wasserlösliche Acetylprodukte werden oft durch Zusatz von Natriumkarbonat zur Lösung ausgefällt, oder können durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol aus der wässerigen Solution zurückerhalten werden.

Als gutes Krystallisationsmittel ist Essigäther zur Reinigung zu empfehlen.

3. Bestimmung der Acetylgruppen.

Nur in wenigen Fällen ist es möglich, durch Elementaranalyse mit Bestimmtheit zu entscheiden, wieviel Acetylgruppen in eine Substanz eingetreten sind, da die Acetylderivate in ihrer procentischen Zusammensetzung wenig untereinander differiren.

So haben z. B. die Mono-, Di- und Tri-Acetyltrioxybenzole gleiche procentuelle Zusammensetzung, aber verschiedene Formeln, die Verbindungen sind polymer.

Man ist daher in der Regel gezwungen, den Acetylrest abzuspalten und die gebildete Essigsäure entweder direkt oder indirekt zu bestimmen.

---

[1]) Ann. 292, 17.

a) Verseifungsmethoden.

Zum Verseifen von Acetaten werden die folgenden Reagentien verwendet:

Wasser,
Kalilauge, Natronlauge,
Barythydrat,
Magnesia,
Salzsäure,
Schwefelsäure,
Jodwasserstoffsäure.

α) Manche Acetylderivate lassen sich schon durch Erhitzen mit Wasser im Rohre verseifen.

So haben Lieben und Zeisel[1]) das Butenyltriacetin $C_4 H_7 (C_2 H_3 O_2)_3$ durch dreissigstündiges Erhitzen mit der vierzigfachen Menge Wassers auf 160° im zugeschmolzenen Rohre verseift. Die freigewordene Essigsäure wurde durch Titration bestimmt.

Das Diacetylmorphin spaltet schon beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe ab[2]).

b) Zur Verseifung mit Kali- oder Natronlauge wird man nach Benedikt und Ulzer[3]) verfahren, welche diese Methode speciell für die Analyse der Fette verwerthet haben.

Die Substanz — 1 bis 2 g — wird in einem weithalsigen Kölbchen von 100—150 ccm Inhalt mit titrirter alkoholischer Kalilauge (25 eventuell 50 ccm circa ½ normaler Lauge) eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt, wobei der Kolben mit einem kleinen Trichter bedeckt ist.

Nach beendeter Verseifung fügt man Phenolphthaleïnlösung hinzu und titrirt mit ½ normaler Salzsäure zurück.

---

[1]) M. 1, 835.

[2]) Wright-Becket, Journ. Ch. Soc. 12, 1033. — Danckworth, Arch. Pharm. 226, 57.

[3]) M. 8, 41.

Die Methode kann auch zur Molekulargewichtsbestimmung von Fettalkoholen benutzt werden.

Bedeutet V die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 g der acetylirten Substanz verbraucht wurden, so ist das Molekulargewicht des betreffenden Fettalkohols:

$$M = \frac{56\,100}{V} - 42.$$

Substanzen, welche leicht durch den Sauerstoff der Luft alterirt werden, verseift man im Wasserstoffstrome.

Wenn der ursprüngliche Körper in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, so kocht man mit gewöhnlicher Kalilauge, säuert an und bringt das abgeschiedene Produkt zur Wägung[1]).

c) Barythydrat lässt sich in manchen Fällen verwenden, wo Kalilauge zersetzend auf die Substanz einwirkt.

So wird nach Erdmann und Schultz[2]) das Hämatoxylin beim Kochen auch mit sehr verdünnter Lauge unter Bildung von Ameisensäure zersetzt, während bei Verwendung von Barythydrat die Zerlegung des Acetylderivates glatt verläuft.

Zur Verseifung mit diesem Mittel kocht Herzig[3]) fünf bis sechs Stunden lang am Rückflusskühler. Der entstandene Niederschlag wird filtrirt und im Filtrate das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Baryt wird abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtrirt, gut gewaschen, und im Filtrate das Baryum als Sulfat bestimmt.

Da die Barytlösung in Glasgefässen aufbewahrt wird und die Verseifung in einem Glaskolben vor sich geht, muss wegen des Alkalis, welches einen Theil der Essigsäure neutralisiren kann, eine Korrektur angebracht werden.

Zu diesem Behufe wird das Filtrat vom schwefelsauren Baryt in einer Platinschale eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure weggeraucht und zuletzt noch der Rückstand mit

---

[1]) Vortmann, An. 59.
[2]) Ann. 216, 234.
[3]) M. 5, 86.

reinem kohlensauren Ammon bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Man löst in Wasser, filtrirt von der Kieselsäure, wäscht und fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum; der ausfallende schwefelsaure Baryt ist zu dem erstgefundenen hinzuzurechnen[1]).

Barth und Goldschmiedt[2]) empfehlen, die Substanz, welche im trockenen Zustande von dem Barythydrate nur sehr schwer benetzt wird, vorerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu befeuchten.

d) Zur Acetylbestimmung mittelst Magnesia giebt H. Schiff[3]) folgende Vorschrift.

Man darf sich zunächst weder der käuflichen gebrannten Magnesia, noch des Hydrokarbonates (Magnesia alba) bedienen, welche beide nur sehr schwer entfernbare Alkalikarbonate enthalten.

Man fällt vielmehr aus eisenfreier Magnesiumsulfat- oder Chlorid-Lösung mit nicht überschüssigem kaustischen Alkali die Magnesia, wäscht lange und gut aus und bewahrt das Produkt unter Wasser als Paste auf. Etwa 5 g der letzteren werden mit 1 bis 1,5 g des sehr fein gepulverten Acetylderivates und wenig Wasser zu einem dünnen Brei verstrichen und mit weiteren 100 ccm Wasser in einem Kölbchen aus resistentem Glase vier bis sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Gewöhnlich ist übrigens die Zersetzung schon nach zwei bis drei Stunden beendet.

Man dampft im Kölbchen selbst auf etwa ein Drittel ab, filtrirt nach dem Erkalten an der Saugpumpe ab und wäscht mit wenig Wasser. Im Filtrate fällt man nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat.

Der nach zwölf Stunden abfiltrirte Niederschlag wird noch-

---

[1]) Diese Korrektur entfällt, wenn man, wie Lieben und Zeisel (M. 4, 42 — 7, 69) im Silberkolben arbeiten kann.

[2]) B. 12, 1237.

[3]) B. 12,1531. — Ann. 154, 11.

mals in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak ausgefällt.

Die Zersetzung mittelst Magnesia ist bei fein gepulverter Substanz und bei genügend lange (eventuell bis zu zwölf Stunden) fortgesetztem Kochen auch bei nicht löslichen Substanzen vollständig.

Die Löslichkeit der Magnesia in sehr verdünnter Lösung von Magnesiumacetat ist geringer, als dass sie eine Korrektur nothwendig machen würde.

Die Magnesiamethode dient mit Vortheil namentlich in solchen Fällen, wo Alkalien sonst verändernd wirken oder gefärbte Produkte erzeugen, welche die Titration unsicher machen.

1 Gewichtstheil Magnesiumpyrophosphat $Mg_2 P_2 O_7$ entspricht 0,774648 Gewichtstheilen $C_2 H_3 O$.

e) Wirkt freie Salzsäure (Schwefelsäure) auf das Hydroxylderivat nicht ein, so erhitzt man die Acetylverbindung mit einer abgemessenen Menge Normalsäure im Einschmelzrohre (Druckfläschchen) auf 120—150° und titrirt die freigemachte Essigsäure[1]).

f) Die Verseifung mit Schwefelsäure empfiehlt sich namentlich dann, wenn die ursprüngliche Substanz in der Säure unlöslich ist.

Man benutzt nitrosefreie, verdünnte Schwefelsäure, am besten aus 75 Theilen koncentrirter Schwefelsäure mit 32 Theilen Wasser gemischt, mit der man die in einem Kölbchen genau abgewogene Substanz — etwa 1 g und 10 ccm der Säuremischung — übergiesst.

Um die Substanz leichter benetzbar zu machen, kann man dieselbe vor dem Zusatze der Schwefelsäure mit drei bis vier Tropfen Alkohol befeuchten. Man erwärmt eine halbe Stunde auf dem nicht ganz siedenden Wasserbade, verdünnt alsdann mit dem achtfachen Volumen Wasser, kocht zwei bis drei

[1]) Schützenberger, Ann. de Ch. Ph. 84, 74. — Herzfeld, B. 13, 266. — Schmoeger, B. 25, 1453.

Stunden im Wasserbade und lässt vierundzwanzig Stunden stehen. Dann sammelt man das abgeschiedene Hydroxylprodukt auf dem Filter[1])[2]).

Falls das Hydroxylprodukt nicht ganz unlöslich ist in der sauren Flüssigkeit, muss man durch einen Parallelversuch der gelöst gebliebenen Menge Rechnung tragen[2]).

g) Auch mit Jodwasserstoffsäure hat Ciamician[3]) Verseifung von Acetylprodukten erzielt.

b) Additionsmethode von Goldschmiedt.

Gewissermaassen eine Umkehrung der von Liebermann angegebenen, unter f) angeführten sogenannten Restmethode bildet das Verfahren von Goldschmiedt und Hemmelmayr[4]).

Ist das Acetylprodukt in kaltem Wasser unlöslich, und kann man sich davon überzeugen, dass der Reaktionsverlauf ein quantitativer war, so kann man durch Kontrolle der Ausbeute des aus einer gewogenen Menge der hydroxylhaltigen Substanz erhaltenen Acetylproduktes die Anzahl der eingeführten Acetyle ermitteln.

Auf diese Art hat kürzlich[5]) auch H. Schiff die aus Gerbsäure entstandenen Acetylprodukte untersucht.

c) Destillationsverfahren.

Die schon von Fresenius[6]) angegebene Methode, die Essigsäure in Acetaten durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung ohne oder mit[7]) Zuhülfenahme von Wasserdampf zu isoliren und zu bestimmen, haben zuerst in weniger guter Modificirung (Anwendung von Schwefelsäure statt Phos-

[1]) Liebermann, B. 17, 1682. — Herzig, M. 6, 867—890.
[2]) Ciamician und Silber, B. 28, 1395.
[3]) Ciamician, B. 27, 421. — B. 27, 1630.
[4]) M. 15, 321.
[5]) Ch. Ztg. 20, 865.
[6]) Z. anal. Ch. 5, 315.
[7]) Z. anal. Ch. 14, 172.

phorsäure) Erdmann und Schulze[1]), dann ebenso Buchka und Erk[2]) und Schall[3]) für die Bestimmung der aus Acetylderivaten durch Verseifung abgespaltenen Essigsäure benutzt.

Herzig hat[4]) bald nach dem Erscheinen der Arbeit von Erdmann und Schulze die Phosphorsäure zur Bestimmung der Essigsäure verwendet, und wird daher dieses Verfahren irrthümlicher Weise als „Herzig'sche Methode" bezeichnet[5]).

Das Acetylprodukt wird mit Lauge oder Barythydrat verseift, in der Kälte mit Phosphorsäure angesäuert, filtrirt und gut gewaschen. Das Filtrat wird in eine Retorte umgefüllt und dann die Essigsäure unter öfterer Erneuerung des Wassers so lange abdestillirt, bis das Destillat absolut keine saure Reaktion mehr zeigt.

Anfangs destillirt man über freiem Feuer, dann im Oelbade, wobei die Temperatur auf 140—150° gesteigert werden kann, oder im Vakuum auf dem kochenden Wasserbade[6]). Beim Apparate sind Korke zu vermeiden, um das Aufsaugen von Essigsäure zu verhindern, alle Verbindungen und Verschlüsse sind mittelst Kautschuk zu bewerkstelligen.

Die verwendete Phosphorsäure und das Kali müssen frei von salpetriger und Salpetersäure sein. Ein Gehalt des Kalis an Chlorid ist nicht schädlich, da die wässrige Phosphorsäure keine Salzsäure daraus freimacht; aus diesem Grunde hingegen, unter anderen, ist die Anwendung von Schwefelsäure zu vermeiden[7]).

Das Destillat wird in einer Platinschale unter Zusatz von Baryt koncentrirt, das überschüssige Baryum mittelst Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat vom kohlensauren Baryum ganz abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtrirt, gut ge-

---

1) Ann. 216, 232.
2) B. 18, 1142.
3) B. 22, 1561.
4) M. 5, 90.
5) H. A. Michael, B. 27, 2686. — Ciamician, B. 28, 1395.
6) Helen Abbott Michael, B. 27, 2686.
7) R. u. H. Meyer, B. 28, 2967.

waschen und dann schliesslich das Baryum mittelst Schwefelsäure gefällt und quantitativ bestimmt.

1 Gewichtstheil Baryumsulfat entspricht
0,5064 Gewichtstheilen $C_2H_3O_2$ oder
0,5070 Gewichtstheilen Essigsäure.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen in acetylirten Gallussäuren verseift P. Sisley[1]) drei bis vier Gramm derselben, nach Zugabe von 5 ccm reinem Alkohol und 2 bis 3 g Aetznatron, welches in circa 15 ccm Wasser gelöst war. Nach beendeter Verseifung vertreibt man den Alkohol. Die gebildete Essigsäure wird aus der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indikator mit Natronlauge titrirt.

Da die aus dem Aetznatron stammende und die bei der Verseifung häufig mitgebildete Kohlensäure zum Theil auch mit den Wasserdämpfen übergeht, so wird dieselbe auch mit titrirt. Den dadurch entstehenden Fehler korrigirt Sisley in der Weise, dass er das neutralisirte Destillat zum Kochen erhitzt, mit einer geringen Menge Normalsäure ansäuert, wiederum kocht und alsdann neutralisirt, eventuell diese Operationen wiederholt, bis die neutralisirte Flüssigkeit beim weiteren Kochen nicht mehr röther wird. Alsdann ist auch alle Kohlensäure entfernt, ohne dass Verlust an Essigsäure stattgefunden hätte.

Zweckmässiger wird man nach P. Dobriner[2]) nach vollzogener Verseifung und Vertreibung des Alkohols der alkalischen Lösung die nöthige Menge Phosphorsäure zufügen und zunächst am Rückflusskühler so lange kochen, bis sicher alle Kohlensäure entfernt ist. Alsdann kann die Bestimmung wie gewöhnlich vollzogen werden. — Ueber Fehlerquellen der Methode siehe auch S. 23.

Bemerkenswerth sind auch die Erfahrungen von Goldschmiedt und Hemmelmayr über diese Methode[3]).

[1]) Bull. soc. Chim. III., 11, 562. — Z. anal. Ch. 34, 466.
[2]) Z. anal. Ch. 34, 466 Anm.
[3]) M. 14, 214 und M. 15, 319.

B. Benzoylirungsmethoden.

1. Verfahren zur Benzoylirung.

Den Rest der Benzoësäure in hydroxylhaltige Körper einzuführen, verwendet man nachfolgende Reagentien:

Benzoylchlorid,
Benzoësäure-Anhydrid, Natriumbenzoat,
p-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoësäureanhydrid,
o-Brombenzoylchlorid,
m-Nitrobenzoylchlorid, ferner noch
Benzolsulfonchlorid in analoger Anwendung.

a) Benzoyliren mittelst Benzoylchlorid.

α) Zur „sauren Benzoylirung“ mit Benzoylchlorid erhitzt man mehrere Stunden am Rückflusskühler auf 180°.

Im Einschmelzrohre empfiehlt es sich nur dann zu arbeiten, wenn man sicher sein kann, dass die entstehende Salzsäure zu keinerlei sekundären Reaktionen Veranlassung geben kann, oder wenn sie, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, unter Chlorhydratbildung unwirksam gemacht wird[1]). In solchen Fällen werden die berechneten Mengen etwa 4 Stunden lang auf 100—110° erhitzt.

b) Während diese Art des Benzoylirens nur mehr selten angewendet wird, ist die Methode des Acylirens in wässrig-alkalischer Lösung eine sehr häufig und fast immer mit Erfolg geübte Reaktion. Diese von Lossen aufgefundene[2]), von Baumann[3]) verallgemeinerte Methode ist unter dem Namen der Schotten-Baumann'schen bekannt. Die Substanz wird im Allgemeinen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist (Baumann). Soll die Benzoylirung möglichst

[1]) Dankworth, Arch. Pharm. 228, 581.

[2]) Ann. 161, 348. — 175, 274. — 175, 319. — 205, 282 — 217, 16. — 265, 148 Anm.

[3]) B. 19, 3218.

vollständig sein, so muss man indessen nach Panormow[1]) etwas stärkere Lauge verwenden. Man schüttelt z. B. die Substanz mit 50 Theilen 20%iger Natronlauge und sechs Theilen Benzoylchlorid in geschlossenem Kolben, bis der heftige Geruch des Säurechlorids verschwunden ist. Die Temperatur soll nicht über 25° steigen (v. Pechmann[2])).

Skraup[3]) empfiehlt, bei der Reaktion die Mengenverhältnisse stets so zu wählen, dass auf ein Hydroxyl immer sieben Moleküle Natronlauge und fünf Moleküle Benzoylchlorid in Anwendung kommen. Das Aetznatron wird in der 8 bis 10fachen Menge Wasser gelöst. Man schüttelt unter mässiger Kühlung 10 bis 15 Minuten.

Beim Pyrogallol war es nöthig, die Schüttelflasche mit Leuchtgas zu füllen. Bei derartigen, gegen Alkali empfindlichen Körpern kann man auch in Sodalösung[4]) oder nach Bamberger[5]) unter Verwendung von Alkalibikarbonat oder Natriumacetat arbeiten.

Die ausgeschiedenen Benzoylprodukte bilden gewöhnlich weisse, halbfeste Massen, die beim längeren Stehen mit Wasser hart und krystallinisch werden, aber häufig hartnäckig Benzoylchlorid oder Benzoësäure zurückhalten.

Zur Reinigung des Traubenzuckerderivates löst Skraup[6]) das Reaktionsprodukt in Aether, destillirt letzteren ab und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, wodurch die anhaftenden Reste von Benzoylchlorid zerstört werden, welche selbst andauerndes Schütteln der ätherischen Lösung mit koncentrirter Lauge nicht hatte entfernen können. Die alkoholische Lösung wird mit etwas überschüssiger Soda vermischt, mit Wasser ausgefällt, mit Wasserdampf Alkohol und Aethylbenzoat verjagt und der Rückstand durch oftmaliges Umkrystallisiren

---

1) B. 24, B. 971.
2) B. 25, 1045.
3) M. 10, 390.
4) Lossen, Ann. 265, 148.
5) V. Meyer und Jacobson, Lehrb. II, 546.
6) M. 10, 395.

aus Alkohol, dann Eisessig, gereinigt. In Aether ist die reine Substanz nicht löslich, während das Rohprodukt sich in der Regel schon in wenig Aether vollständig löst.

Anhaftende Benzoësäure kann man eventuell im Vakuum absublimiren, oder, wenn angängig, durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff[1]) entfernen. Ist das Benzoylprodukt in Aether löslich, so führt gewöhnlich schon wiederholtes Ausschütteln mit Lauge zum Ziel, kann aber partielle Verseifung bewirken.

Nach Victor Meyer[2]) enthält das Benzoylchlorid des Handels oft Chlorbenzoylchlorid. Da die gechlorten Benzoylverbindungen schwerer löslich sind als die entsprechenden Derivate der Benzoësäure, so lassen sich die erhaltenen Benzoylderivate durch Umkrystallisiren nicht von Chlor befreien.

Uebrigens scheint auch reines Benzoylchlorid gelegentlich zur Bildung chlorhaltiger Produkte Veranlassung zu geben[4]).

War das Benzoylchlorid aus Benzotrichlorid und Bleioxyd oder Zinkoxyd dargestellt, so kann aus etwas beigemischtem Benzalchlorid durch die Behandlung mit den Metalloxyden Benzaldehyd entstehen, der zu Störungen Anlass geben kann[5]).

Die Schotten-Baumann'sche Methode ist auch analog für Acetylirung verwendbar, hat indessen wegen der leichteren Zersetzlichkeit des Acetylchlorids weniger Bedeutung.

C. Claisen[6]) empfiehlt, die Benzoylirung in ätherischer oder Benzol-Lösung mit trockenem Alkalikarbonat vorzunehmen. (Siehe bei Acetylchlorid, Seite 6.)

d) Von demselben Forscher stammt auch die Methode, mittelst Natriumalkoholates die Umsetzung des Benzoylchlorids zu bewirken.

---

[1]) Barth und Schreder, M. 3, 800.
[2]) B. 24, 4251.
[3]) B. 29, 2057.
[4]) Hoffmann und V. Meyer, B. 25, 209.
[5]) B. 27, 3183.
[6]) B. 27, 3184.

Feist[1]) konnte nur auf diese Art Benzoylirung des Diacetylacetons erreichen.

Ein Gemenge von einem Molekül Diacetylaceton, zwei Molekülen Benzoylchlorid und zwei Molekülen bei 200° getrockneten Natriumäthylats wurde sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung vom gebildeten Kochsalze abgesaugt und von Benzol befreit. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung geschüttelt.

e) Deninger[2]) hat statt wässriger oder alkoholischer Lauge Pyridin in Vorschlag gebracht. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Salzsäure durchgeknetet, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

b) Benzoyliren mit Benzoësäureanhydrid.

a) Mit Benzoësäureanhydrid erhitzt man die hydroxylhaltige Substanz im offenen Kölbchen 1 bis 2 Stunden lang auf 150° (Liebermann[3])).

b) Nach Goldschmiedt und Hemmelmayr[4]) ist vollständige Benzoylirung noch besser als nach Schotten-Baumann bei Anwendung von Benzoësäureanhydrid und Natriumbenzoat zu erzielen.

2 g Skoparin, 10 g Benzoësäureanhydrid und 1 g trockenes benzoësaures Natron wurden sechs Stunden im Oelbade auf 190° erhitzt, hierauf die Masse mit 2%iger Natronlauge übergossen und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Das ausgeschiedene Hexabenzoylderivat wurde aus Alkohol gereinigt.

c) Benzoyliren mittelst substituirter Benzoësäurederivate und Acylirung durch Benzosulfonchlorid.

a) F. Loring Jackson und G. W. Rolfe[5]) benzoyliren mittelst p-Brombenzoylchlorid oder p-Brombenzoësäureanhydrid

[1]) B. 28, 1824.
[2]) B. 28, 1322.
[3]) Ann. 169, 237.
[4]) M. 15, 327.
[5]) Am. Ch. Journ. IX, 82. — B. 20, R. 524.

und bestimmen aus dem Bromgehalte in den erhaltenen Derivaten die Zahl der ursprünglichen Hydroxylgruppen.

b) Ebenso eignen sich o-Brombenzoylchlorid (Schotten[1]) und m-Nitrobenzoylchlorid (Claisen und Thompson[2]), Schotten[3]) zur Bestimmung von Hydroxylgruppen.

c) Auch die Verwendung von Phenylsulfochlorid[4])[5]), welche von Hinsberg angegeben ist, sei hier angeführt.

Dasselbe wird, analog der Baumann'schen Methode, zur Einwirkung gebracht, oder man setzt der Mischung von Phenol und Benzosulfonchlorid Zinkstaub oder Chlorzink zu und erwärmt[6]).

Darstellung der substituirten Benzoësäurederivate und des Phenylsulfochlorids.

a) Parabrombenzoylchlorid[3]). Parabrombenzoësäure wird mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, das Gemisch erwärmt und nach Austreibung des grössten Theils des dabei entwickelten Chlorwasserstoffs im Vakuum fraktionirt. Smp. 42°, Spkt. 174° bei 102 mm. Leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Parabrombenzoësäureanhydrid[5]) entsteht bei einstündigem Erhitzen von drei Theilen p-brombenzoësaurem Natron mit zwei Theilen p-Brombenzoylchlorid auf 200°. — Smp. 212°. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Eisessig, wenig löslich in Benzol, etwas leichter in Chloroform, woraus es gereinigt wird.

b) Orthobrombenzoylchlorid[3])[7]), analog seinem Isomeren dargestellt, lässt sich bei Atmosphärendruck unersetzt destilliren. Flüssig. Sdpkt 241—243°.

Metanitrobenzoylchlorid erhält man nach Claisen und

---

[1]) B. 21, 2250.
[2]) B. 12, 1943.
[3]) B. 21, 2244.
[4]) B. 23, 2962.
[5]) Schotten und Schlömann, B. 24, 3689.
[6]) Cesare Schiaparelli, Gazz. chim. XI, 65.
[7]) Schöpf, B. 23, 3436.

Thompson[1]) durch Mischen von Nitrobenzoësäure mit der allmählich zuzusetzenden äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids und Fraktioniren des Rückstandes im Vakuum. Sdpkt. 183—184° bei 50 bis 55 mm; Smpkt 34°.

c) Zur Darstellung von Benzolsulfonsäurechlorid[2]) werden äquivalente Mengen $C_6H_5SO_3Na$ und Phosphorpentachlorid zusammen erwärmt und nach Beendigung der Reaktion in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Oel wäscht man mit Wasser und entfärbt es in ätherischer Lösung mit Thierkohle. Sdpkt. 120° bei 10 mm. Smpkt. 14°.

2. Analyse der Benzoylderivate.

a) In manchen Benzoylprodukten kann man schon durch Elementaranalyse die genaue Zusammensetzung ermitteln; in substituirten Derivaten bestimmt man Halogen, respektive Stickstoff oder Schwefel.

b) Zur direkten Bestimmung der Benzoësäure hat G. Pum[3]) ein Verfahren ausgearbeitet.

Die Substanz, etwa 0,5 g, wird durch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre mit der zehnfachen Menge koncentrirter, mit Benzoësäure in der Kälte gesättigter, Salzsäure verseift. Die Digestion wird im kochenden Wasserbade vorgenommen.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen wird der Rohrinhalt vor der Pumpe filtrirt, zunächst mit der benzoësäurehaltigen Salzsäure, dann mit einer gesättigten wässerigen Benzoësäurelösung vollständig gewaschen.

Der Filterrückstand wird in überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge gelöst, dann die Benzoësäure durch Uebersättigen mit Säure und Zurücktitriren mit Lauge bestimmt. Als Indikator wird Phenolphtaleïn verwendet. Die Normallösungen werden auf reine Benzoësäure gestellt.

---

[1]) B. 12, 1943.
[2]) Otto, Z. f. Ch. 1866, 106.
[3]) M. 12, 438.

Beim Mischen der beiden Waschflüssigkeiten fällt etwas Benzoësäure aus, und daher wird immer circa 1% zu viel gefunden. Man kann diesen konstanten Fehler entweder in Rechnung ziehen, oder dadurch eliminiren, dass man in einem blinden Versuche, unter Benutzung einer gleichen Menge der Waschflüssigkeiten, wie beim Hauptversuche, die Menge der ausgefällten Benzoësäure bestimmt.

c) Allgemeiner anwendbar ist das Verfahren, in der verseiften Substanz, analog der Destillationsmethode bei Acetylbestimmungen, die mit Wasserdampf übergetriebene Benzoësäure zu titriren. (R. und H. Meyer[1].)

Diese Methode setzt allerdings voraus, dass der zu untersuchende Körper sich durch alkoholische Kalilauge verseifen lässt und dabei ausser Benzoësäure keine sauren, mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile abspaltet.

Circa 0,5 g Substanz werden mit 30 bis 50 ccm Alkohol und überschüssigem Aetzkali unter Rückflusskühlung verseift, nach dem Erkalten mit koncentrirter Phosphorsäurelösung oder glasiger Phosphorsäure angesäuert und hierauf nach Fresenius mit Wasserdampf destillirt.

Im Anfang lässt man die Destillation langsam gehen und lässt eventuell noch durch einen Tropftrichter Alkohol zufliessen, damit das Verseifungsprodukt sich allmählich und krystallinisch ausscheide und keine harzigen Produkte entstehen, welche Benzoësäure einhüllen und ihre Uebertreibung erschweren können.

Sobald 1 bis 1½ Liter Wasser übergegangen sind, werden 150 ccm des nun folgenden Destillates gesondert aufgefangen und durch Titration auf Benzoësäure geprüft, und sobald dieselbe nicht mehr nachweisbar ist, die Destillation abgebrochen.

Die vereinigten Destillate werden mit einer gemessenen Menge Lauge alkalisch gemacht, und in einer Platin-, Silberoder Nickelschale auf 100 bis 150 ccm koncentrirt, dann kochend zurücktitrirt.

---

[1]) B. 28, 2965.

Als Indikator dient Aurin oder Rosolsäure. Erst wenn nach zehn Minuten langem Kochen der Farbstoff sich nicht mehr roth färbt, ist alle Kohlensäure vertrieben und die Titration beendet.

Die zum Titriren benutzte $^1/_{10}$ Normallauge stellt man auf sublimirte, frisch geschmolzene Benzoësäure.

Das Eindampfen hat auf einer Spiritus- oder Benzin-Kochlampe zu erfolgen, damit keine schweflige oder Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelange.

d) Durch direkte Titration hat Vongerichten[1]) das Benzoylmorphin untersucht.

Die Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, mit wenig Wasser und 10 ccm Normallauge am Rückflusskühler zwei bis drei Stunden gekocht, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr zeigte. Titration mit n-Salzsäure unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator ergab das Vorliegen des Monobenzoylprodukts.

Auf dieselbe Art wurde das Dibenzoylpseudomorphin und Tribenzoylmethylpseudomorphin analysirt.

C. Acylirung durch andere Säurereste.

Da öfters die höheren Homologen der Fettsäuren proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalte in Folge höheren Siedepunktes leichter in das hydroxylhaltende Molekül eintreten, werden gelegentlich

Propionsäureanhydrid,
Isobuttersäureanhydrid, sowie
Phenylessigsäurechlorid

zu Acylirungen benutzt.

a) Um zu propionyliren erhitzt man die Substanz mit überschüssigem Propionsäureanhydrid zwei Stunden lang in der Druckflasche auf 100⁰.

---

[1]) Ann. 294, 215.

Man kann auch in offenen Gefässen arbeiten, und setzt dann zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure zu[1]).

b) Derivate der Isobuttersäure können in ähnlicher Weise erhalten werden.

Zur Darstellung von Isobutyrylostruthin erhitzte beispielsweise Jassay[2]) je drei Gramm Ostruthin mit zehn Gramm Isobuttersäureanhydrid zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150°.

Man giesst das Reaktionsprodukt in Wasser, lässt die anfangs ölartige Masse erstarren, wäscht mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, presst ab und trocknet zwischen Fliesspapier. Dann reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

c) Mit Phenylessigsäurechlorid[3]) arbeitet man nach Art der Schotten-Baumann'schen Reaktion, indem man die in verdünnter Kalilauge gelöste Substanz mit überschüssigem Phenylacetylchlorid schüttelt.

D. Ableitung von Karbamaten mittelst Harnstoffchlorid.

Mit Harnstoffchlorid reagiren nach Gattermann[4]) hydroxylhaltige Körper nach der Gleichung:



$$NH_2\,COCl + ROH = H\,Cl + NH_2\,COO\,R$$

unter Bildung der schön krystallisirenden Karbamate.

Man lässt am besten molekulare Mengen der Komponenten in ätherischer Lösung auf einander einwirken. Die Reaktion verläuft quantitativ meist schon beim Stehen bei Zimmertemperatur, nur bei mehrwerthigen Phenolen ist schwaches Erwärmen nöthig.

In dem Reaktionsprodukte wird der Stickstoff bestimmt.

---

1) Arch. Pharm. 228, 551.
2) Arch. Pharm. 228, 127.
3) Hinsberg, B. 23, 2962.
4) Ann. 244, 38.

Ein grösserer Ueberschuss an Säurechlorid ist zu vermeiden, weil er zur Bildung von Allophansäureestern



$NH_2 CO NH COO R$

führen könnte.

Darstellung von Harnstoffchlorid[1]).

Salmiak wird in einem Fraktionirkolben mit recht weitem und langem Kondensationsrohre auf etwa 400° im Luftbade erhitzt und ein mässig starker Strom durch Schwefelsäure getrockneten Phosgens darübergeleitet. Das Harnstoffchlorid destillirt dann als farblose Flüssigkeit von sehr stechendem Geruche über, die zuweilen zu zolllangen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 50° erstarrt. Das Chlorid verflüchtigt sich schon bis 61—62° und polymerisirt sich bei längerem Stehen unter Abspaltung von Salzsäure zu Cyamelid, aus welch letzterem Grunde es sich empfiehlt, dasselbe nach seiner Darstellung unmittelbar weiter zu verarbeiten. An feuchter Luft, sowie mit Wasser setzt es sich zu Kohlensäure und Salmiak um.

E. Alkylirung der Hydroxylgruppe.

Der Hydroxylwasserstoff der Phenole und primären Alkohole lässt sich alkyliren und in den so entstehenden Aethern kann man nach Zeisel[2]) die Zahl der eingetretenen Alkylgruppen ermitteln.

Da die Phenoläther sich in der Regel nicht durch Alkalien verseifen lassen, ist dadurch auch die Möglichkeit gegeben, in Oxysäuren Karboxyl- und Hydroxylgruppe zu unterscheiden.

Es kann indessen bei derartigen, mit Kali und Jodalkyl bewerkstelligten Alkylirungen zur Bildung von C-substituirten Derivaten kommen, wie aus den Arbeiten von Herzig und

---

[1]) Gattermann und G. Schmidt, B. 20, 858.

[2]) Vide Methoxylbestimmung Seite 45.

Zeisel über den Bindungswechsel bei Phenolen[1]) hervorgeht, andererseits ist Hydroxyl, das sich zu einem Karbonylsauerstoff in Orthostellung befindet, nach den Erfahrungen von Graebe[2]), Herzig, Schunk und Marchlewsky[3]), Kostanecki[4]) und Perkin[5]) zwar durch Acylirung, nicht aber durch Alkylirung nachweisbar.

F. Benzylirung der Hydroxylgruppe.

Um Phenole zu benzyliren, erhitzt man dieselben in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholates und Benzylchlorid mehrere Stunden unter Rückflusskühlung am Wasserbade und filtrirt dann noch heiss vom ausgeschiedenen Kochsalze[6]).

Das dargestellte Derivat wird der Elementaranalyse unterworfen.

G. Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat[7]).

Durch Einwirkung molekularer Menge von Phenylisocyanat auf Hydroxylderivate entstehen Phenylkarbaminsäureäther nach der Gleichung:



$$R\,OH + CO\,.\,N\,.\,C_6H_5 = RO\,CO\,NH\,C_6H_5$$

Oft findet die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, gewöhnlich aber erhitzt man die berechneten Mengen der Komponenten im Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbade rasch zum Sieden. Die eingetretene Reaktion wird unter Schütteln und geringem Erwärmen zu Ende geführt[8]).

---

1) M. 9, 217. — 9, 882. — 10, 144. — 10, 735. — 11, 291. — 11, 311. — 11, 413. — 14, 376.

2) M. 5, 72.

3) Trans. 65, 185.

4) B. 26, 71 — 2901.

5) Trans. 67, 995; 69, 801.

6) Haller und Guyot, C. r. 116, 43.

7) Hofmann, Ann. 74, 3. — B. 18, 518. — Snape, B. 18, 2428.

8) Tessmer, B. 18, 969.

Mehrwerthige Phenole werden 10—16 Stunden im Einschlussrohre erhitzt. (Snape[1].) Körper, welche bei dieser Temperatur Wasser abspalten, zersetzen das Phenylisocyanat in Kohlenoxyd und Karbanilid[2])[3]).

Auch beim Kochen im offenen Kölbchen ist, zur Vermeidung der Bildung grösserer Mengen von Diphenylharnstoff, die Dauer des Erhitzens thunlichst abzukürzen. Aus der zu einem weissen Brei erstarrten Masse entfernt man durch wenig absoluten Aether — gewöhnlich noch besser durch Benzol — etwas unangegriffenes Phenylisocyanat, wäscht nach dem Verjagen des Aethers oder Benzols mit kaltem Wasser und krystallisirt aus Alkohol, Essigäther oder Aether-Petroleumäther um, wobei der schwerlöslische Diphenylharnstoff zurückbleibt.

Treten elektronegative Gruppen substituirend in den Hydroxylkörper ein, so nimmt die Reaktionsfähigkeit ab oder erlischt ganz.

So giebt Pikrinsäure selbst bei 180° unter Druck keinen Karbaminsäureäther[4]).

Darstellung von Phenylisocyanat. (H. Goldschmiedt[5]).)

Je 15 g käuflichen Phenylurethans werden in kleinen Retorten mit dem doppelten Gewichte Phosphorpentoxyd gemengt. Die Mischung wird mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und das Destillat mehrerer Portionen in einem Fraktionirkolben aufgefangen. Einmaliges Destilliren genügt, um ein reines Präparat zu erzielen.

Die Ausbeute beträgt 52—53% (Zanoli[5])).

Siedepunkt des Karbanils: 166° bei 769 mm (Hofmann[6])).

Ueber einen Versuch, die Hydroxylgruppen mittels 1. 2. 4-Chlordinitrobenzols zu bestimmen, siehe Vongerichten[7]).

---

1) B. 18, 2428.
2) Tessmer, B. 18, 969.
3) Beckmann, Ann. 292, 16.
4) Gumpert, J. pr. Ch. 31, 119. — 32, 278.
5) B. 25, 2578, Anm.
6) B. 18, 764.
7) Ann. 294, 215.

II.

Bestimmung der Karboxylgruppe ($-\overset{\mathrm{I}}{C}O.OH$).

Zur quantitativen Bestimmung der Basicität organischer Säuren dienen folgende Methoden:

I. Analyse der Metallsalze der Säure;
II. Titration;
III. Untersuchung der Ester;
IV. Die indirekten Methoden, und zwar:
  a) die Karbonatmethode,
  b) die Ammoniakmethode,
  c) die Schwefelwasserstoffmethode,
  d) die Baumann-Kux'sche Jodmethode;
V. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes der Säure.

Welche dieser Methoden im speciellen Falle am empfehlenswerthesten ist, wird sich leicht ergeben; schwieriger ist oft der qualitative Nachweis des Vorhandenseins von Karboxylgruppen und deren Unterscheidung von phenolischem Hydroxyl zu erbringen.

Absolut sicher ist derselbe nur durch Ueberführung der Karboxylgruppe in das Säureamid und Verwandlung des letzteren in das Nitril zu führen.

A. Bestimmung der Karboxylgruppe durch Analyse der Metallsalze der Säure.

In vielen Fällen lässt sich die Zahl der Karboxylgruppen in einer organischen Verbindung durch Analyse ihrer neutralen Salze ermitteln.

Namentlich sind Silbersalze für diesen Zweck verwendbar, weil sie fast immer wasserfrei und neutral erhalten werden.

Immerhin sind Ausnahmen bekannt. So krystallisirt das kantharidinsaure Silber mit einem[1]), das Silbersalz der Kamphoglykuronsäure mit drei[2]), das metachinaldinsaure Silber mit vier[3]) Molekülen Krystallwasser.

Auch saure Silbersalze sind, wenn auch selten, beobachtet worden[4]).

Viele Silbersalze sind licht- oder luftempfindlich, oder — wie das Silbersalz der Oxalsäure — explosiv.

In derartigen Salzen, die beim Erhitzen plötzlich zersetzt werden, bestimmt man den Silbergehalt durch Versetzen der gelösten, oder suspendirten Substanz mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure.

Sonst wird das Silber gewöhnlich durch Glühen des Salzes im Porzellantiegel bestimmt. Da das so erhaltene Silber aber oft kohlehaltig ist, muss man den Glührückstand nochmals in Salpetersäure lösen und nach dem Verdünnen und eventuellen Filtriren mit Salzsäure fällen.

Kupfersalze sind namentlich in der Pyridin- und Chinolinreihe charakteristisch, Zinksalze in der Fettreihe mit Vortheil angewendet werden.

Auch Na-, K-, Ca-, Ba- und Mg-Salze, seltener Pb-Salze, sind zur Basicitätsbestimmung von organischen Säuren herangezogen worden.

Da indessen von vielen Säuren gut definirte, neutrale Salze nicht darstellbar sind, andererseits auch andere Atomgruppen Metall zu fixiren vermögen, hat diese Methode nur beschränkte Anwendbarkeit.

---

1) Homolka, B. 19, 1083.
2) Schmiedeberg und Meyer, Z. physiol. Ch. 3, 433.
3) Eckhardt, B. 22, 276.
4) Eine Zusammenstellung findet sich bei Lassar-Cohn, S. 242.

B. Titration der Säuren.

Ist das Molekulargewicht eines karboxylhaltigen Körpers bekannt, so kann auch oft durch Titration seine Basicität bestimmt werden.

Man kann mit wässeriger oder alkoholischer $^1/_{10}$Normal-Kali- oder Natronlauge, oder mit wässeriger $^1/_{10}$Normal-Baryt-hydratlösung arbeiten. Titration mit $^1/_2$Normal-Ammoniak haben Kehrer und Hofacker[1]) vorgenommen.

Von Säuren werden in der Regel Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

Letztere kann beim Arbeiten in alkoholischer Lösung nicht gebraucht werden, weil die ausfallenden unlöslichen Sulfate das Erkennen der Endreaktion stören.

Die zum Auflösen der Substanz benutzten Flüssigkeiten (Alkohol, Aether etc.) müssen säurefrei sein oder vorher mit $^1/_{10}$ normaler Lauge genau neutralisirt werden. Als Indikatoren werden Phenolphtaleïn, Methylorange, seltener Rosolsäure, Kurkuma oder Lackmus verwendet. Auf Kohlensäure ist immer entsprechend Rücksicht zu nehmen. Bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten ist oft Alkaliblau mit Vortheil anwendbar.

C. Indirekte Methoden.

Die indirekten Methoden zur Basicitätsbestimmung organischer Säuren lassen sich nach der Art der durch die Säure verdrängten Substanz unterscheiden als

A. Karbonatmethode,
B. Ammoniakmethode,
C. Schwefelwasserstoffmethode,
D. Jod-Sauerstoffmethode.

1. Karbonatmethode (Goldschmiedt und Hemmelmayr[2])).

Eine gewogene Menge Substanz (0,5 bis 1 g) wird in Lösung in ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen gebracht.

---

1) Ann. 294, 171.
2) M. 14, 210.

Durch eine Bohrung geht ein bis knapp unter den Stopfen reichendes, aufsteigendes Kugelrohr, durch die zweite ein bis an den Boden des Kölbchens reichendes, ausgezogenes und am unteren Ende hakenförmig nach aufwärts gebogenes Glasrohr; die dritte Bohrung trägt einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen unteres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen ist und unter das Niveau der Flüssigkeit taucht.

Durch diesen kleinen Trichter lässt man in kochendem Wasser aufgeschlemmtes kohlensaures Baryum zur schwach kochenden Lösung successive hinzutreten.

Die entbundene Kohlensäure wird durch einen langsamen Strom kohlensäurefreier Luft durch zwei Chlorkalciumröhren in einen gewogenen Absorptionsapparat überführt.

Man lässt im Luftstrome erkalten, kocht nochmals auf und wägt das Absorptionsrohr nach dem Erkalten im Luftstrome[1]).

2. Ammoniakmethode (Parker C. Mac Jlhiney[2])).

Die Säure (ca. 1 g) wird in überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst (der Alkoholgehalt der Lösung soll gegen 93 % betragen) und auf 250 ccm gebracht. Man leitet eine Stunde lang Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis alles freie Alkali als Karbonat und Bikarbonat gefällt ist, filtrirt, wäscht mit 50 ccm 93 %igem Alkohol, destillirt das Lösungsmittel ab und versetzt den Rückstand mit 100 ccm einer 10 %igen Salmiaklösung.

Das Kalisalz der Säure zersetzt das Chlorammonium unter Entbindung der äquivalenten Menge Ammoniak, welches abdestillirt und in gewöhnlicher Weise titrirt wird.

Da 100 ccm 93 %igen Alkohols soviel Alkalikarbonat lösen, als 0,34 ccm Normalsäure entspricht, muss bei der Berechnung eine entsprechende Korrektur angebracht werden.

---

[1]) Ueber ein auf der Zersetzung von $NaHCO_3$ beruhendes Verfahren siehe Vohl, B. 10, 1807 und C. Jehn, B. 10, 2108.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 16, 408.

Auch muss man, durch eine blinde Probe, bei der man 100 ccm der NH_4Cl-Lösung ebenso lange kochen lässt wie bei dem Versuche (etwa 1 bis 2 Stunden), konstatiren, wieviel Ammoniak durch Dissociation des Salmiaks mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, und dies in Rechnung ziehen.

Die Methode giebt bei den schwächeren Fettsäuren gute Resultate und wird namentlich bei dunkel gefärbten Lösungen, welche keine Titration gestatten, mit Vortheil angewandt.

3. Schwefelwasserstoffmethode (Fritz Fuchs[1]).

Bringt man einen karboxylhaltigen Körper mit einer in Schwefelwasserstoffatmosphäre befindlichen Sulfhydratlösung zusammen, so entwickelt derselbe nach der Gleichung



$$NaSH + xH_2S + RCOOH = RCOONa + xH_2S + H_2S$$

für jedes Volum durch Metall ersetzbaren Wasserstoffs zwei Volumina Schwefelwasserstoff.

Phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, sowie Hydroxyl der Oxysäuren reagiren nicht mit den Sulfhydraten.

Bereitung der Lösung.

Die zu benutzende Lauge darf nicht koncentrirt sein, weil die meisten Alkalisalze in koncentrirter Sulfhydratlösung schwerer löslich sind, und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

Man benutzt daher eine höchstens 10%ige Kalilauge, welche vor Anstellung des Versuches zur Entfernung von Kohlensäure mit Barytwasser aufgekocht wird. Man lässt in geschlossener Flasche das Baryumkarbonat sich absetzen und giesst nun die erkaltete, klare Lösung in das Kölbchen, welches zum Versuche dienen soll. Nun leitet man Schwefelwasserstoff im Ueberschusse ein, wodurch auch das in Lösung befindliche Barythydrat in Hydrosulfid verwandelt wird, und daher auf den Gang der Analyse keinen Einfluss ausübt.

[1]) M. 9, 1132. — M. 9, 1143. — M. 11, 363.

Ausführung der Analyse.

Die Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffs kann

a) volumetrisch

b) titrimetrisch

erfolgen. Bequemer und daher in den meisten Fällen empfehlenswerther ist die erstere Methode.

a) Volumetrische Bestimmung.

Die Analyse erfolgt nach dem Princip der Victor Meyerschen Dampfdichtebestimmung.

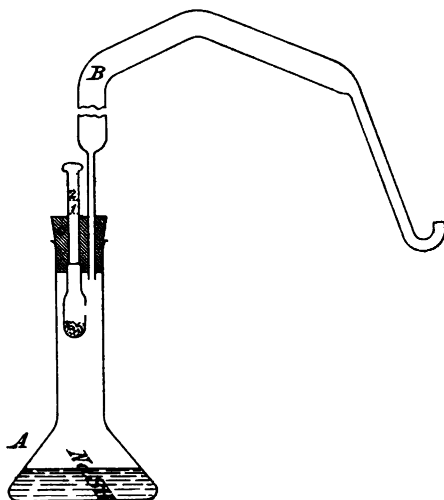


Fig. 1.

Der Apparat besteht aus einem langhalsigen Kölbchen A, aus dickwandigem Glase und dem erweiterten Gasentwicklungsrohre B. Die Verbindung ist durch den Kautschukstopfen C hergestellt, dessen eine Bohrung das Rohr B aufnimmt. In der zweiten befindet sich das Röhrchen mit der Substanz und darüber ein gleichkalibriger Glasstab. Vor Beginn des Versuches ist das Kölbchen zum grössten Theile mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt, im oberen Theile des Halses befindet sich etwas Luft.

Das Gasentwicklungsrohr B ist mit trockener Luft gefüllt.

Geht die Gasentwicklung vor sich, so verdrängt der entbundene Schwefelwasserstoff ein gleiches Volumen Luft, welches über Wasser in einer kubicirten Röhre aufgefangen wird.

Man wägt die feinzerriebene, getrocknete Substanz (circa 0,5 g) in dem Röhrchen ab, schiebt von oben den Glasstab ein bis zur Marke 1, welche in Form eines Feilstriches an demselben angebracht ist, sodann von unten das Substanzröhrchen so weit in die Oeffnung, bis es den Glasstab berührt.

Nun wird der Kolben mit dem Gasentwicklungsrohre gasdicht verbunden.

Man lässt einige Minuten stehen, damit die durch das Anfassen etwas erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, bringt dann das Kapillarrohr unter die gefüllte Messröhre und drückt den Glasstab bis zur Marke 2 herab, wobei man den Stöpsel und nicht das Glas anfasst.

Nach wenigen Minuten ist die Gasentwicklung beendet.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$G = \frac{\frac{1}{2} V (b - w)}{760 (1 + 0{,}00366\, t)} \cdot 0{,}0000896 = \frac{V . (b - w) . 0{,}00000005895}{1 + 0{,}00366\, t}$$

in welcher

G das Gewicht an ersetzbarem Wasserstoff,

V das abgelesene Volumen,

b den Barometerstand,

w die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes, 0,0000896 das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff bei 0° und 760 b darstellt.

Für einen zweiten oder dritten Versuch kann dieselbe Lösung benutzt werden, es ist nur nöthig, vor jedem neuen Versuche das Gasentwicklungsrohr mit frischer, getrockneter Luft zu füllen.

b) Titrimetrische Bestimmung.

Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wird man einen kurzhalsigen Kolben und ein kurzes Gasentwicklungsrohr benutzen, um den Apparat leicht mit Schwefelwasserstoff füllen zu können. (Fig. 2.)

Wenn die Substanz in den Stopfen justirt ist, wirft man in das Kölbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure — cirka $^1/_4$ g — und verschliesst mit dem Kautschukstopfen. Der sich entwickelnde reine Schwefelwasserstoff verdrängt voll-kommen die Luft aus dem Apparate.

Nach beendigter Gasentwicklung legt man ein kleines Becherglas vor, welches mit koncentrirter Kalilauge gefüllt ist. Da die Lauge den Schwefelwasserstoff stark absorbirt, so steigt sie im Entwicklungsrohre etwas empor; es ist dies jedoch ein Fehler, der sich im Verlaufe des Versuches von selbst korrigirt.

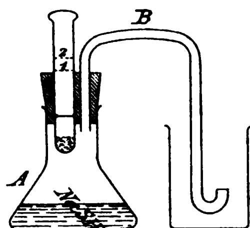


Fig. 2.

Man lässt nun die Substanz in die Sulfhydratlösung fallen und den entwickelten Schwefelwasserstoff von der Lauge absorbiren.

Nach Beendigung der Gasentwicklung (1 bis 5 Minuten) senkt man langsam das Becherglas mit der Lauge, um das Gas wieder unter den ursprünglichen Druck zu stellen. Man spült die Lauge in einen geräumigen Kolben, spült auch das aus dem Apparate gezogene Entwicklungsrohr ab, verdünnt mit Wasser auf cirka $^1/_2$ Liter, neutralisirt mit Essigsäure und titrirt nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit Jodlösung.

Es entspricht:



$$1\,H = 1\,H_2S = 2\,J.$$

Man braucht nur das Gewicht des verbrauchten Jodes durch $2 \times 126,5$ zu dividiren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten.

Der Fehler, der durch das Hinabdrücken des Glasstabes

entsteht, kann durch eine blinde Probe bestimmt werden, ist aber so klein, dass er meistens vernachlässigt werden kann.

Nach einer späteren Mittheilung von Fuchs[1]) über das Verhalten der substituirten Phenole etc. gegen Alkalisulfhydrat lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Einatomige, halogensubstituirte Phenole wirken gar nicht, zweiatomige mit einem Hydroxyl auf die Na SH-Lösung.

2. Bei Eintritt einer Nitrogruppe in ein Phenol ermöglicht nur die Parastellung zum Hydroxyl eine Einwirkung.

3. Unter gewissen Umständen kann auch durch den Eintritt von Karbonylgruppen der Phenolhydroxylwasserstoff Säurecharakter erlangen (Methylphloroglucine).

Von diesen Fällen abgesehen, gibt die Methode ein Mittel an die Hand, Phenol- respektive Alkohol-Hydroxyl von Karboxyl zu unterscheiden, was durch die beiden vorhergenannten Methoden nicht mit Bestimmtheit erreicht wird.

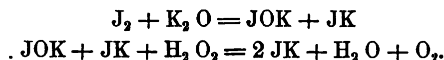
4. Jod-Sauerstoffmethode (Baumann-Kux[2])).

Diese Methode beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und jodsaurem Kalium durch selbst ganz schwache organische Säuren nach der Gleichung:



$$6\,R\,COOH + 5\,JK + JO_3K = 6\,R\,COO\,K + 6\,J + 3\,H_2O.$$

Das ausgeschiedene Jod wird mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt und der entwickelte Sauerstoff gemessen.



$$J_2 + K_2O = JOK + JK$$
$$JOK + JK + H_2O_2 = 2\,JK + H_2O + O_2.$$

Man benutzt zu den gasvolumetrischen Bestimmungen ein etwas modificirtes Wagner-Knop'sches Azotometer[3]).

Der Apparat besteht aus einem Zersetzungsgefässe, auf dessen Boden in der Mitte ein kleiner, cirka 20 ccm fassender Glascylinder aufgeschmolzen ist, und einem grossen, mit Wasser

1) M. 11, 363.
2) Z. anal. Ch. 32, 129.
3) Z. anal. Ch. 13, 389.

gefüllten Glascylinder, in dessen Deckel zwei kommunicirende Büretten befestigt sind. Ausser den letzteren befindet sich in dem grossen Cylinder noch ein Thermometer. Die Füllung der Büretten mit Wasser geschieht durch Luftdruck, welchen man durch Kompression eines Kautschukballes erzeugt und auf ein mit Wasser gefülltes, durch einen Schlauch mit den Büretten in Verbindung stehendes Gefäss einwirken lässt. Der Gummischlauch ist mit einem Quetschhahne versehen, welchen man beim Füllen und Ablassen des Wassers öffnet. Das Zersetzungsgefäss ist mit einem Kautschukstopfen verschliessbar, durch dessen Mitte eine Glasröhre geht, welche durch einen Gummischlauch mit der graduirten Bürette in Verbindung steht. Auf der graduirten Röhre ist ein Hahn angebracht, und zwar so, dass unterhalb des Hahnes an der Röhre, welche durch einen Kautschukstöpsel in die Bürette geht, eine Glasröhre angeschmolzen ist, welche mittelst des Kautschukschlauches die Verbindung der Bürette mit dem Zersetzungsgefässe herstellt, während die Röhre oberhalb des Hahnes offen bleibt, also durch Oeffnen und Schliessen des Hahnes der Temperaturausgleich vollzogen werden kann.

Vor und nach der Bestimmung wird das Zersetzungsgefäss in einen Behälter mit Wasser gestellt, welches dieselbe Temperatur haben muss, wie das Wasser in dem grossen Glascylinder.

Als Reagentien dienen:

1. Jodkalium, das ebenso wie das
2. jodsaure Kalium absolut säurefrei sein muss,
3. Wasserstoffsuperoxyd in 2 bis 3%iger Lösung,
4. Kalilauge, aus gleichen Theilen Kalihydrat und Wasser bereitet,
5. frisch ausgekochtes (kohlensäurefreies) destillirtes Wasser.

Ausführung des Versuches.

Cirka 0,2 g feingepulvertes Kaliumjodat und 2 g Jodkalium werden mit etwa 0,1 bis 0,2 g der Säure und 40 ccm Wasser in

ein gut schliessendes Stöpselglas gebracht und entweder zwölf Stunden in der Kälte oder $^1/_2$ Stunde bei 70—80° stehen gelassen, bis das Jod vollständig ausgeschieden ist. Hierauf spült man den Inhalt des Stöpselglases mit höchstens 10 ccm Wasser in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes.

Alsdann stellt man eine Mischung von 2 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und 4 ccm Kalilauge her, wobei schwache Erwärmung des Gemisches eintritt, welche man durch Einstellen der Mischung in kaltes Wasser annullirt.

Das Wasserstoffsuperoxyd darf erst kurz vor der Analyse alkalisch gemacht werden, da sich das alkalische Wasserstoffsuperoxyd bei längerem Stehen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die alkalische Lösung wird mittelst eines Glastrichters in den kleinen Glascylinder des Entwicklungsgefässes gegossen, derselbe fest mit dem Kautschukstopfen verschlossen und in das Kühlwasser gehängt, welches dieselbe Temperatur besitzt, wie das Wasser des Gasmessapparates.

Nach etwa zehn Minuten, während welcher Zeit der oberhalb der Bürette befindliche Glashahn geöffnet war, verschliesst man denselben und beobachtet nach weiteren fünf Minuten, ob sich der Flüssigkeitsspiegel in den Büretten, welche vorher auf 0 eingestellt wurden, verändert.

Eventuell wäre der Gashahn nochmals fünf Minuten offen zu halten.

Nach Ausgleich der Temperatur lässt man durch Oeffnen des Quetschhahnes ungefähr 30—40 ccm Wasser aus den Büretten abfliessen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, fasst dasselbe mittelst eines kleinen Handtuches an dem oberen Rande, ohne die Wandungen mit der Hand zu berühren, und bringt die Flüssigkeit in eine drehende Bewegung, ohne jedoch von dem alkalischen Wasserstoffsuperoxyd aus dem Glascylinder treten zu lassen.

Nun mischt man, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen, plötzlich die beiden Flüssigkeiten miteinander, schüttelt das Gefäss noch einige Male kräftig durch und setzt dasselbe in das Kühlwasser zurück.

Die Entwicklung des Sauerstoffs findet sofort statt und ist in wenigen Sekunden beendet. Nachdem das Gefäss etwa 10 Minuten in dem Kühlwasser gestanden, bringt man den Flüssigkeitsstand in den beiden Büretten auf gleiche Höhe und liest ab.

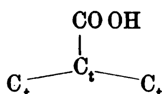
Die Anzahl der gefundenen Kubikcentimeter multiplicirt man mit der betreffenden Zahl der Baumann'schen[1]) Tabelle (siehe Anhang) und erhält so direkt das Gewicht des Karboxylwasserstoffs.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Säuren hat M. Gröger ausgearbeitet, es wird diesbezüglich ein Hinweis auf die Originalarbeit genügen[2]).

D. Bestimmung der Karboxylgruppen durch Esterifikation.

In sehr vielen Fällen kann man die Unterscheidung von Phenol- und Karboxylwasserstoff durch Esterifikation der Substanz mit Salzsäure und Alkohol bewirken.

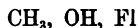
Nach Victor Meyer[3]) bilden indessen Säuren, welche die Gruppirung



enthalten, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, wenn sich an den tertiären äusseren Kohlenstoffatomen die Gruppen



befinden, während die Gruppen mit kleinerem Molekulargewichte



die Esterifikation stark verzögern und erschweren.

---

[1]) Z. f. ang. Ch. 1891, 328.

[2]) Z. f. ang. Ch. 1890, S. 353 und 385.

[3]) Die betr. Literatur ist im Lehrbuche von Meyer-Jacobson S. 543 Anm. zusammengestellt.

Andererseits gehen gewisse Phenole durch saure Esterifikation in Phenoläther über, so z. B. Phloroglucin in einen Diäther. (Will und Albrecht[1]) — Will[2])). Anthrol sowie *α*- und *β*-Naphtol geben gleichfalls mit Salzsäure und Alkoholen Alkyläther. (Liebermann und Hagen[3]).)

Die durch saure oder alkalische Esterifikation erhaltenen Säureester unterscheiden sich im Allgemeinen von den Phenoläthern durch ihre Verseifbarkeit mit wässerigen oder alkoholischen Alkalien, gegen welche Reagentien die Phenoläther gewöhnlich beständig sind, während immerhin beispielsweise Methylpikrat beim Kochen mit starker Kalilauge in Methylalkohol und Kaliumpikrat zerfällt (Salkowski[4]), ebenso wie Methylanthrol durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt wird[5]).

Ueber die Bestimmung der Alkoxylgruppen siehe unter Methoxylbestimmung[6]).

E. Bestimmung der Basicität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze.

Nach Ostwald[7]) ist die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes ein sicheres Mittel, um über die Basicität einer Säure zu entscheiden.

Da die meisten Natriumsalze in Wasser löslich sind, auch wenn den freien Säuren diese Eigenschaft abgeht, so ist die Methode sehr allgemein. Sie versagt nur in dem Falle, dass die Säure zu schwach ist, um ein neutral reagirendes, durch Wasser nicht erheblich spaltbares Salz zu liefern.

---

[1]) B. 17, 2106.
[2]) B. 21, 603.
[3]) B. 15, 1427.
[4]) Ann. 174, 259.
[5]) Liebermann-Hagen, B. 15, 1427.
[6]) Seite 45.
[7]) Z. 2, 901. — vgl. Z. 1, 74. — Valden, Z. 1, 529, 2, 49.

Zur Ausführung der Messungen bedarf man der folgenden Apparate:

1. Eines kleinen Induktionsapparates, wie sie zu medicinischen Zwecken fabricirt werden, zu dessen Betriebe ein oder zwei galvanische Elemente auch auf lange Zeit ausreichen.

Man muss dafür sorgen, dass die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen macht. Dadurch entstehen im Telephon hohe Töne, welche besser als tiefe beobachtet werden können.

2. Einer Messbrücke. Dieselbe besteht aus einem 100 cm langen, über einen in Millimeter getheilten Maassstab ausgespannten Platin- oder Neusilber- (Nickelin-)draht, über welchen ein Schlittenkontakt geführt werden kann.

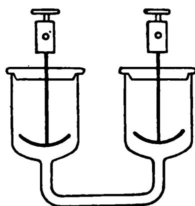


Fig. 3.

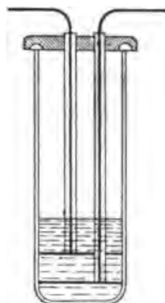


Fig. 4.

Zum Kalibriren des Rheochords bedient man sich der Methode von Strouhal und Barus[1]).

3. Eines Rheostaten als Vergleichswiderstand.

4. Eines Widerstandsgefässes für den Elektrolyten, für besser leitende Flüssigkeiten in der von Kohlrausch angegebenen Form (Fig. 3), für grosse Widerstände, wie sie stark verdünnte Lösungen bilden, am besten in der Arrhenius'schen Form (Fig. 4).

Die Elektroden müssen platinirt sein. Zu diesem Zwecke füllt man in das Gefäss eine verdünnte Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und leitet einen Strom von 4—5 Volt

---

[1]) Wied. Ann. 10, 326.

unter zeitweiligem Richtungswechsel so lange durch, bis beide Elektroden mit einem sammtschwarzen Ueberzuge von Platinmohr bedeckt sind, was in wenigen Minuten der Fall ist. Nach dem Platiniren müssen die Elektroden lange und gut ausgewaschen werden, da an dem Ueberzuge die Platinirungsflüssigkeit hartnäckig haften bleibt.

Ausgezeichnete Tonminima erhält man nach Kohlrausch, wenn man die Platinirung mittelst der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung vornimmt.

Dieselbe besteht aus 1 Theil Platinchlorid und 0,008 Theilen Bleiacetat in 30 Wasser. Man elektrolysirt unter häufigem Polwechsel mit einer Stromdichte von 0,03 Am./cm² so lange, bis jede Elektrode eine gute Viertelstunde lang Kathode gewesen ist.

5. Eines Telephons. Nach Ostwald sind die empfindlichsten Instrumente jene von Ericsson in Stockholm. Für gewöhnlich genügt ein Bell'sches Telephon vollständig. Um nicht durch das Geräusch der Umgebung gestört zu werden, verstopft man das freie Ohr mit Watte oder einem Antiphon.

6. Eines Wasserbades mit Rührer und Thermometer, oder eines Thermostaten[1]).

Die Anordnung der Apparate geschieht nach der Kirchhoff'schen Modifikation der Wheatstone'schen Brücke. Die Verbindungen der Apparate bestehen aus starkem Kupferdraht. (Siehe Fig. 5.)

Das Induktorium stellt man in ein vollständig auswattirtes Kästchen, oder bringt es ins Nebenzimmer auf eine Filzplatte.

Ausführung der Messung.

Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefässe selbst her, indem man

[1]) Ostwald, Z. 2, 564, wo auch über alle anderen Apparate ausführliche Angaben zu finden sind. — Vgl. vor allem auch Kohlrausch: W. Ann. 1897, S. 315. „Ueber platinirte Elektroden und Widerstandsbestimmung."

genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung herauspipettirt und durch Wasser, welches im Thermostat auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man sehr leicht zwei nahe (0,5—2 mm) beisammen liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gesuchte Ort.

Bei einiger Uebung lässt sich so die Leitfähigkeit auf 0,1 % genau ermitteln.

Sollte einmal das Minimum undeutlicher werden, so sind die Elektroden neu zu platiniren.

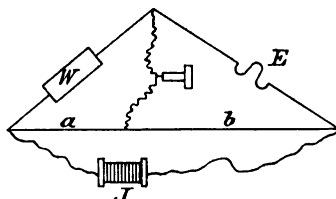


Fig. 5.

Die Berechnung der Messungen geschieht nach der Formel:

$$\mu = k \cdot \frac{v \cdot a}{w \cdot b}.$$

Hierin ist: μ die molekulare Leitfähigkeit,

v das Volum der Lösung, welches ein Grammmolekulargewicht des Elektrolyts enthält, in Litern,

w der eingeschaltete Vergleichswiderstand,

a die linke,

b die rechte Drahtlänge der Messbrücke bis zur Kontaktschneide,

k die Widerstandskapacität des Messgefässes.

Um k zu bestimmen, benutzt man[1]) eine $^1/_{50}$ normale

---

[1]) Ueber andere brauchbare Flüssigkeiten von bekannter Leitfähigkeit siehe Wiedemann-Ebert, Physik. Praktikum, S. 389.

Chlorkaliumlösung, welche nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit

$$\mu = 112{,}2 \text{ bei } 18^0 \text{ und}$$
$$129{,}7 \text{ bei } 25^0$$

besitzt.

Die Verhältnisszahlen $\frac{b}{a}$ für einen Draht von 1000 mm hat Obach berechnet; eine abgekürzte Tabelle ist im Anhange mitgetheilt.

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers bestimmt man in gleicher Weise, wie die der Lösung, und berechnet nach der Formel den Werth, den sie für jedes v der Lösungen annimmt. Die so erhaltenen Korrektionszahlen müssen von dem unmittelbar gefundenen μ der Lösungen subtrahirt werden.

Zur Basicitätsbestimmung der Säuren bestimmt man nun ihre Leitfähigkeit bei den Verdünnungen von 32 Litern und 1024 Litern[1]).

Der Unterschied Δ der beiden Leitfähigkeiten beträgt dann im Mittel:

für einbasische Säuren	$\Delta = 10{,}4 = 1 \times 10{,}4$
zwei - -	$19{,}0 = 2 \times 9{,}5$
drei - -	$30{,}2 = 3 \times 10{,}1$
vier - -	$41{,}1 = 4 \times 10{,}3$
fünf - -	$50{,}1 = 5 \times 10{,}0.$

[1]) Ueber eine Methode der Basicitätsbestimmungen von Säuren auf Grund der Aenderung ihrer Leitfähigkeit durch Alkalizusatz siehe Daniel Berthelot C. r. 112, 287.

III.

Bestimmung der Methoxylgruppe ($\overset{I}{C}H_3O-$).

A. Methode von S. Zeisel[1]).

Diese überaus elegante und unbedingt zuverlässige Methode beruht auf der Ueberführbarkeit des Methyls der CH_3O-Gruppe durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Bestimmung des Jods in der durch Umsetzung des Jodmethyls mit alkoholischer Silbernitratlösung erhaltenen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat, beziehungsweise dem aus der Doppelverbindung mit Wasser entstehenden Jodsilber.

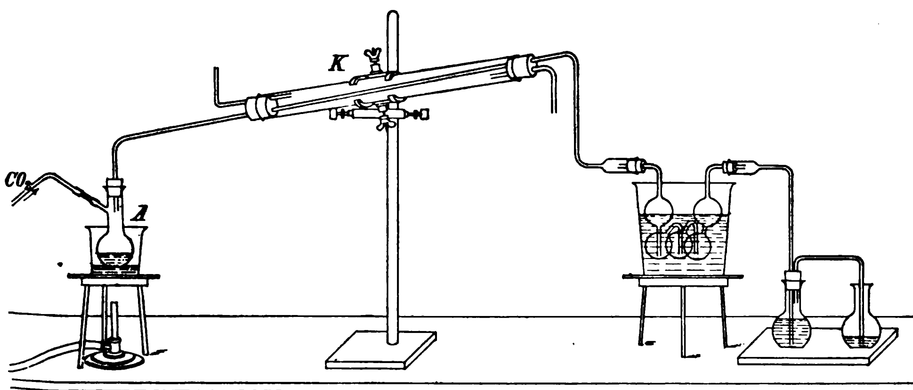


Fig. 6.

Der Apparat zu dieser Bestimmung besteht in der ursprünglichen Zeisel'schen Versuchsanordnung aus einem mit Wasser von etwa 40—50° gespeisten Rückflusskühler K (Fig. 6), an dem

[1]) M. 6, 989 — M. 7, 406.

ein Kölbchen A von 30—35 ccm Inhalt mittelst Korkstopfen befestigt ist, an dessen Halse in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein knapp vor der Lötstelle verengtes Seitenrohr zum Zuleiten von Kohlensäure angelöthet ist.

Das obere Ende des Kühlrohres ist erweitert, um vermittelst eines einfach gebohrten Korkes einen Geissler'schen Kaliapparat ansetzen zu lassen. Der Kaliapparat ist mit Wasser gefüllt, in welehem $^1/_4$ bis $^1/_2$ g amorphen rothen Phosphors suspendirt worden sind. Er steht während des Versuches in einem auf circa 50—60° zu haltenden Wasserbade und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyldampf von mitgerissener Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. An diesen Waschapparat ist vermittelst Kork ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angesetzt.

Dieses leitet den Dampf des Jodmethyls bis an den Boden eines circa 80 ccm fassenden Kölbchens, in welchem 50 ccm alkoholischer Silbernitratlösung enthalten sind, und geht durch die eine Bohrung eines in den Kolben eingesetzten Korkes, in dessen zweiter ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingefügt ist. Der kürzere Schenkel desselben mündet unterhalb des Korkes, der längere reicht bis auf den Boden eines zweiten kleineren Kölbchens, das mit 25 ccm Silbernitratlösung beschickt ist.

Man kann auch einfacher ein Destillirkölbchen nehmen, dessen abgebogenes Ansatzrohr in das zweite Kölbchen taucht. In der Regel braucht man übrigens das zweite Kölbchen gar nicht.

Modifikationen des Apparates haben Benedikt und Grüssner[1]) angegeben, welche einen Kugelapparat verwenden, welcher zugleich als Rückflusskühler und Waschapparat dient, sowie Leo Ehmann[2]), welcher auch einen praktischen Apparat zum Erhitzen und Zuleiten des Kühlerwassers beschreibt[1]).

Ein Siedekölbchen, welches die direkte Einwirkung der

---

[1]) Ch. Ztg. XIII, 872.
[2]) Ch. Ztg. 14, 1767.
[3]) Ch. Ztg. 15, 221.

heissen Jodwasserstoffsäure auf den Kork verhindert, haben Benedikt[1]) und M. Bamberger[2]) konstruirt (Fig. 7).

Statt des Rückflusskühlers kann man bei nicht flüchtigen Substanzen einfach ein langes, vertikal stehendes U-förmig zurückgebogenes Glasrohr verwenden, wodurch der Apparat kompendiöser wird.

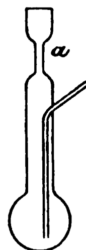


Fig. 7.

Bei schwefelhaltigen Substanzen ist diese Methode nicht anwendbar und ebenso wenig darf die Jodwasserstoffsäure vermittelst Schwefelwasserstoffs bereitet sein, da sie dann nicht gut von flüchtigen Schwefelverbindungen zu befreien ist, welche Anlass zur Bildung von Merkaptan und Schwefelsilber geben würden[3]).

Hat eine Jodwasserstoffsäure bei einer blinden Probe einen merkbaren Niederschlag im Silbernitratkölbchen ergeben, so muss man die Säure, welche ein specifisches Gewicht von 1,68 bis 1,72 haben soll, durch Destillation reinigen[4]), wobei man das erste und das letzte Viertel des Destillates verwirft und nur die Mittelfraktion zu den Bestimmungen benutzt.

Die Silbernitratlösung wird durch Lösen von je zwei Theilen des geschmolzenen Salzes in je fünf Theilen Wasser und Zusatz von je fünfundvierzig ccm absoluten Alkohols bereitet. Man bewahrt die Lösung im Dunkeln auf und giesst vor dem Versuche die nöthige Menge durch ein Filter in das Kölbchen.

1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen.

Zur Ausführung des Versuches wird der vollständig zusammengestellte Apparat auf dichten Schluss geprüft, die Silberlösung eingefüllt, das Kochkölbchen mit 0,2 bis 0,3 g Substanz und 10 ccm Jodwasserstoffsäure beschickt, an den

[1]) Ch. Ztg. 13, 872.

[2]) M. 15, 505.

[3]) Eine brauchbare, mittelst Phosphor bereitete „Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen“ wird von C. A. F. Kahlbaum in Berlin in den Handel gebracht.

[4]) Kochen am Rückflusskühler, wie es Benedikt empfiehlt, führt selbst bei mehrtägigem Erhitzen nicht zum Ziele.

Apparat wieder angefügt und im Glycerinbade bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt, während gewaschenes Kohlendioxyd — etwa drei Blasen in zwei Sekunden — durch den Apparat streicht und das Wasserbad, in welchem der Kaliapparat hängt, eventuell auch der Kühler, erwärmt werden[1]).

In das Kochkölbchen bringt man auch, falls man nicht die Bamberger'sche Modifikation benutzt, zur Vermeidung von Siedeverzug einige erbsengrosse Thonstückchen.

Nach etwa 10 bis 15 Minuten, vom Beginn des Siedens der Jodwasserstoffsäure gerechnet, beginnt die Silberlösung sich zu trüben und bald wird der Kolbeninhalt undurchsichtig von der Ausscheidung der weissen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat.

Der Inhalt des zweiten Kölbchens bleibt fast immer klar und nur bei sehr methoxylreichen Substanzen und raschem Gange des Kohlensäurestromes — wobei es auch (durch mitdestillirtes Wasser) zu Gelbfärbung des Inhaltes im ersten Kölbchen kommen kann — zeigt sich manchmal eine schwache Trübung in demselben.

Das Ende des Versuches ist sehr scharf daran zu erkennen, dass die Flüssigkeit sich vollkommen über dem nunmehr krystallinischen Niederschlage klärt.

Die Dauer der Bestimmungen beträgt eine bis höchstens zwei Stunden.

Nun werden die beiden Vorlegekölbchen sammt Zuleitungsrohr vom Geissler'schen Apparate abgenommen, der Inhalt des zweiten mit der fünffachen Menge Wassers verdünnt und, falls nach mehreren Minuten keine Trübung entsteht, weiter nicht berücksichtigt, sonst mit dem Inhalte des ersten Kölbchens vereinigt und auf etwa 500 ccm mit Wasser verdünnt.

Von den Glasröhren wird der anhaftende Niederschlag mit Federfahne und Spritzflasche entfernt und in das Becherglas gespült.

---

[1]) In die Waschflasche des Kohlensäureapparates gibt man verdünnte Silbernitratlösung, um — von einem etwaigen Kiesgehalte des Marmors stammenden — Schwefelwasserstoff zu zerstören.

Dieser Theil des Niederschlages ist gewöhnlich (durch Phosphorsilber?) dunkel gefärbt, was jedoch auf das Resultat der Bestimmung ohne Einfluss ist.

Der Inhalt des Becherglases wird nun auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft, mit Wasser und wenigen Tropfen Salpetersäure wieder aufgefüllt, bis zum völligen Absitzen des gelben Jodsilberniederschlages digerirt und dann in üblicher Weise das Jodsilber bestimmt.

2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen.

Hat man flüchtige Substanzen zu analysiren, so gelangt man auch gewöhnlich zum Ziele, wenn man zu Beginn des Versuches kaltes Wasser durch den Rückflusskühler schickt und den Kohlensäurestrom langsam gehen lässt.

Für besonders leicht flüchtige Substanzen hat Zeisel[1]) folgendes Verfahren angegeben: 0,1 bis 0,3 g Substanz werden in einem leicht zerbrechlichen, zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen.

Um das Zertrümmern desselben zu erleichtern, schliesst man ein etwa 2 cm langes, scharfkantiges Stückchen Glasrohr mit in die Einschmelzröhre ein, in der die Umsetzung der Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 durch zweistündiges Erhitzen auf 130° bewirkt wird.

Die Röhre soll eine Länge von 30 bis 35 cm und 1,2 bis 1,5 cm innere Weite besitzen. Das eine Ende des Rohres geht in einen durch Anlöthen eines cylindrischen Glasrohres hergestellten Fortsatz von 10 cm Länge und 1—2 mm innerer Weite aus, das andere Ende desselben ist derart zu einer Kapillare ausgezogen, dass ein Kautschukschlauch gut schliessend darüber gezogen werden kann.

Die beiden Spitzen der Röhre sollen, wenn auch nicht zu fein, so doch so beschaffen sein, dass sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt.

---

[1]) M. 7, 406.

Nachdem man durch Schütteln des Rohres das Glaskügelchen zerbrochen und danach das Rohr wie angegeben erhitzt hat, wird das letztere beiderseits angefeilt und mit dem angelötheten Ende in einen dreifach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kölbchen mit dem Rückflusskühler verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (Z), durch dessen Drehung die über seinen unteren, horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann.

Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch seitliches Klopfen mit dem Finger, dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits in richtigem Gange befindlichen Kohlensäureapparate führt.

Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen.

Die Flüssigkeit, von der schon beim Oeffnen der unteren Spitze ein Theil ausgeflossen ist, wird nun ganz ins Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so vorgegangen, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxylverbindungen.

Die Methode ist auch bei chlor- (Zeisel) und bromhaltigen (G. Pum[1])) sowie Nitroverbindungen anwendbar, nicht bei schwefelhaltigen (Zeisel[2]), Benedikt und Bamberger[3])).

Bei der Analyse von Nitrokörpern und überhaupt bei Substanzen, welche aus der Lösung viel Jod abscheiden, empfiehlt es sich, auch in das Siedekölbchen etwas rothen Phosphor zu geben[3]).

Der Geissler'sche Apparat muss nach je 4 bis 5 Bestimmungen frisch gefüllt werden.

Da manche Substanzen unter dem Einflusse der Jod-

---

1) M. 14, 498.
2) M. 7, 409.
3) M. 12, 1.

wasserstoffsäure verharzen, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethylabspaltung verzögert oder theilweise verhindert werden kann, empfiehlt es sich unter Umständen, der Jodwasserstoffsäure 6 bis 8 Volumpercente Essigsäureanhydrid hinzuzufügen, wie dies Herzig[1]) beim Methyl- und Acetyläthylquercetin, beim Rhamnetin und Triäthylphloroglucin mit Erfolg versuchte.

Auch die Bestimmung von Krystallalkohol[2]) kann auf diesem Wege mit befriedigendem Resultate erfolgen.

100 Gewichtstheile Jodsilber entsprechen

13,20 Gewichtstheilen CH_3O oder
6,38 „ CH_3.

B. Beckmann's Methode zum Nachweis von Methoxyl und Aethoxyl.

Die Zeisel'sche Methode lässt es unentschieden, ob die vorliegende Substanz Methoxyl- oder Aethoxylgruppen enthält.

Sollte dies fraglich sein, so muss man entweder aus einer grösseren Menge Substanz das Jodalkyl als solches isoliren, oder man wendet, wenn thunlich, die Lieben'sche Jodoformprobe an.

Beckmann[3]) empfiehlt zur Unterscheidung der Alkyle, die Einwirkung von Phenylisocyanat auf den Aether zu studiren.

Man erhitzt die Substanz mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohre einige Stunden auf 150° und destillirt das Reaktionsprodukt im Wasserdampfstrome. Das übergehende Oel erstarrt zu einem bei 47° schmelzenden Körper, dem Methylphenylurethan, oder zu dem bei 50° schmelzenden Phenyläthylurethan.

Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemische von Aether und Petroläther gereinigt und durch die Analyse identificirt.

---

[1]) M. 9, 544.
[2]) J. Herzig und H. Meyer, M. 17, 437.
[3]) Ann. 292, 9 und 13.

IV.

Bestimmung der Aethoxylgruppe. $(\overset{I}{C}_2 H_5 O -)$.

Die Bestimmung wird nach Zeisel[1]) genau so vorgenommen, wie oben beim Methoxyl angegeben wurde, nur ist die Temperatur im Rückflusskühler bei etwa 80° zu halten.

100 Gewichtstheile Jodsilber entsprechen

19,21 Gewichtstheilen $C_2 H_5 O$ oder
12,34 „ $C_2 H_5$.

[1]) M. 7, 406.

V.

Bestimmung der Karbonylgruppe $(\overset{II}{C}=O)$.

Zur quantitativen Ermittelung der Karbonylgruppe stellt man Derivate der Aldehyde, Ketone etc. nach folgenden Methoden dar:

1. mittelst Phenylhydrazin,
2. - Hydroxylamin,
3. - Semikarbazid,
4. - Amidoguanidin,
5. - Paraamidodimethylanilin.

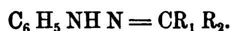
A. Karbonylbestimmung mittelst Phenylhydrazin.

Zur Karbonylbestimmung mittelst Phenylhydrazin dienen folgende Verfahren:

a) Darstellung von Hydrazonen mittelst Phenylhydrazin,
b) Indirekte Methode von H. Strache,
c) Darstellung substituirter Hydrazone.

1. Darstellung von Phenylhydrazonen (E. Fischer[1][2]).

Karbonylhaltige Substanzen verbinden sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Hydrazonen der Formel



$$C_6H_5NHN=CR_1R_2.$$

---

[1]) E. Fischer, B. 16, 661 Anm., 2241.
[2]) B. 17, 572. — B. 22, 90.

Doppelhydrazone mit benachbarten Hydrazingruppen heissen Osazone, sonst Dihydrazone.

Die Reaktion erfolgt in der Regel am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung, oft schon in der Kälte, fast immer in kurzer Zeit beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur, oft auch am besten beim Stehen mit koncentrirter Essigsäure in der Kälte. (Overton[1].)

Nach E. Fischer wird die Substanz in Wasser gelöst oder suspendirt, oder wird eine alkoholische Lösung mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, das mit der anderthalbfachen Menge krystallisirten essigsauren Natrons in 8 bis 10 Theilen Wasser gelöst wurde.

Freie Mineralsäuren, welche die Reaktion verzögern oder ganz verhindern können, müssen vorher durch Natronlauge oder Soda neutralisirt werden.

Besonders schädlich ist die Anwesenheit von salpetriger Säure, welche mit dem Hydrazin Diazobenzolimid und andere ölige Produkte erzeugt. Sie muss durch Harnstoff zerstört werden.

Auch überschüssige verdünnte Essigsäure kann durch Bildung von Acetylphenylhydrazin zu Irrthümern Anlass geben. (Anderlini[2].)

Nach einigem Stehen oder nach dem Abkühlen der Lösung pflegt sich das Kondensationsprodukt ölig oder krystallinisch abzuscheiden. In letzterem Falle wird es aus Wasser, Alkohol oder Benzol gereinigt.

Manchmal empfiehlt es sich, den zu untersuchenden Körper mit Phenylhydrazinbase zu erhitzen, selbst unter Druck[3]), wenn keine Gefahr der Hydrazidbildung vorliegt.

Man giesst danach in Wasser und presst das ausgeschiedene Hydrazon ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure, um den Ueberschuss an Phenylhydrazin zu entfernen, und krystallisirt um.

---

[1]) B. 26, 20. Die günstige Wirkung des Eisessigs beruht jedenfalls auf seiner Wasserentziehung und der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in demselben.

[2]) B. 24, 1993 Anm.

[3]) M. 14, 395.

Oder man wäscht das Reaktionsprodukt mit Glycerin und verdrängt das letztere mit Wasser[1]).

Die Ketone der Fettreihe reagiren auch leicht in ätherischer Lösung. Das gebildete Wasser entfernt man durch frisch geglühte Pottasche.

In Ketophenolen und Ketoalkoholen empfiehlt es sich, die Hydroxylgruppen zu acetyliren, Säuren gelangen als Ester oder nach Bamberger[2]) als Natronsalze zur Verwendung, lassen sich auch öfters unter Zusatz von Mineralsäuren kondensiren (Elbers[3])).

Ueber die Darstellung von Hydrazinen aus Oximen vgl. Just[4]) und von Pechmann[5]).

Auch das Karbonyl mancher Laktone und Säureanhydride vermag mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu reagiren[6]), ein Verhalten, welches sie gegen Hydroxylamin nicht zeigen[7]).

Dagegen[8]) sind manche Chinone theils indifferent gegen Phenylhydrazin, wie das Anthrachinon, oder reagiren nur mit einem Molekül Phenylhydrazin wie die Naphtochinone und das Phenanthrenchinon, oder sie wirken oxydirend auf das Reagens unter Bildung von Benzol (Benzochinon, Toluchinon etc.). Auch ortho-disubstituirte Ketone reagiren oft nicht mit Phenylhydrazin. (Baum[9]), V. Meyer[10])).

Durch einen eigenthümlichen Reduktionsvorgang hingegen, wobei aus einem Theile des verwendeten Phenylhydrazins Ammoniak und Anilin entstehen, werden aus den Oxyketonen

---

1) Thoms, B. 29, 2988.

2) Siehe beim Hydroxylamin S. 65.

3) Ann. 227, 353.

4) B. 19, 1205.

5) B. 20, 2543 Anm.

6) R. Meyer und E. Saul, B. 26, 1271. — Hemmelmayr, M. 13, 667. — Ephraim, B. 26, 1376.

7) V. Meyer und Münchmeyer, B. 19, 1706. — Hölle, J. pr. Ch. 33, 99.

8) Seelig, S. 538.

9) B. 28, 3209.

10) B. 29, 830. — 836.

und Oxyaldehyden der Fettreihe Osazone gebildet (E. Fischer und Tafel[1])).

Ueber Reinigung des käuflichen Phenylhydrazins siehe B. Overton[2]).

2. Indirekte Methode von Hugo Strache[3]).

Diese Methode beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone und der quantitativen Ermittlung des Ueberschusses der Base durch Oxydation des Hydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung, welche allen Stickstoff, auch aus etwa mit gebildeten Hydraziden, freimacht, das entstandene Hydrazon aber nicht angreift.

Die Fehling'sche Lösung wird durch Mischen gleicher Volume einer Kupfervitriollösung, welche 70 g $CaSO_4 + 5\,aq$ im Liter enthält, mit alkalischer Seignettesalzlösung (350 g Seignettesalz und 260 g KOH im Liter) hergestellt.

Man hält auserdem eine 10%ige Lösung von essigsaurem Natron und eine circa 5%ige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin vorräthig.

Ausführung des Versuches.

Die zu untersuchende Substanz (0,1 bis 0,5 g) wird in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben mit einer genau abgemessenen Menge der Hydrazinlösung und deren $1\frac{1}{2}$fachen Menge essigsauren Natrons und Wasser auf etwa 50 ccm gebracht und eine Viertel- bis Halbstunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, schüttelt um, hebt 50 ccm der Flüssigkeit heraus und bringt dieselbe in den Hahntrichter des weiter unten beschriebenen Apparates.

Die Menge des Hydrazinsalzes, welches man in einer Bürette abmisst, ist womöglich so zu wählen, dass 15 bis 30 ccm Stickstoff entwickelt werden.

---

[1]) B. 20, 3386.

[2]) B. 26, 19.

[3]) M. 12, 524. — M. 13, 299. — Benedikt und Strache, M. 14, 270.

200 ccm der Fehling'schen Lösung werden nun in einem etwa $^3/_4$ bis 1 Liter fassenden Kolben A zum Sieden erhitzt und aus dem Kolben B ein heftiger Strom von Wasserdampf eingeleitet, um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte, lästige Stossen zu vermeiden.

Sobald ein starker Dampfstrom dem Entbindungsrohre entweicht, wird dasselbe, dessen unterer Theil mit dem oberen durch den kurzen Kautschukschlauch K verbunden ist, unter Wasser in die Wanne W gebracht. Das umgebogene Ende E des Glasrohres ist mit einem Kautschukschlauche überzogen.

Man setzt das Kochen fort, bis alle Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt ist.

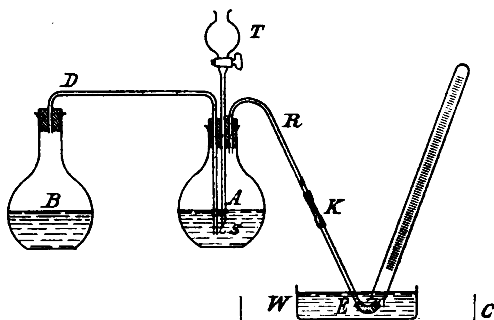


Fig. 8.

Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre D und R nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, in absehbarer Zeit die Luft vollkommen zu verdrängen; wenn daher in einer aufgesetzten Messröhre die aufsteigenden Blasen bis auf einen verschwindend kleinen Rest kondensirt werden, ermittelt man den Wirkungswerth der Phenylhydrazinlösung für den Apparat und legt den so gefundenen Werth statt des theoretischen der Rechnung zu Grunde.

Titerstellung der Phenylhydrazinlösung.

Da 1 g salzsaures Phenylhydrazin rund 155 ccm Stickstoff entwickelt, benutzt man hierzu 10 ccm der 5%igen Lösung, die

auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetatlösung versetzt werden etc., wie weiter oben für die Darstellung des Hydrazons angegeben wurde.

Nach dem Aufsetzen des Messrohres kann nun die Phenylhydrazin haltende Lösung durch den Tropftrichter T, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt worden ist, eingelassen werden.

Das Trichterrohr ist am untern Ende S ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden.

War die einfliessende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Sperrwasser zurücksteigen könnte.

Der Trichter wird zweimal mit heissem Wasser ausgespült.

Bei genügend starkem Kochen erfolgt die Abspaltung und Verdrängung des Stickstoffs bis auf die wieder nicht zum Verschwinden zu bringenden kleinen Bläschen so rasch, dass die ganze Operation nur zwei bis drei Minuten beansprucht.

Das Messrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne nehmen zu können, deren Inhalt sich durch den Dampf beträchtlich erhitzt hat, verdrängt man nach dem Herausheben des Rohres R das Wasser der Wanne durch zugeschüttetes, kaltes. Die flache Tasse C nimmt das überlaufende, warme Wasser auf.

Nach Beendigung der Titerstellung wird sofort der eigentliche Versuch, eventuell noch ein zweiter und dritter durchgeführt.

200 ccm Fehling'scher Lösung reichen vollständig hin, um 150 ccm Stickstoff freizumachen, also bequem für drei bis vier Karbonylbestimmungen.

In dem Messrohre, auf dessen Wassersäule ein Tröpfchen des durch die Reaktion gebildeten Benzols schwimmt, lässt man nun noch mittelst einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol aufsteigen und liest nach einiger Zeit in üblicher Weise ab.

Die Reduktion des Volums auf 0° und 760 mm geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes, vermehrt um die Tension des Wasserdampfes, entsprechend folgender Tabelle:

Temperatur	Tension Benzol + Wasser
15° C.	72,7 mm
16	76,8
17	80,9
18	85,2
19	89,3
20	93,7
21	98,8
22	103,9
23	109,1
24	114,3
25	119,7

Wegen der hohen Tension des Benzoldampfes und der immerhin nicht absoluten Genauigkeit obiger zum Theil durch Interpolation aus den Regnault'schen Zahlen erhaltenen Tabelle empfiehlt es sich nach Benedikt und Strache[1]), das Benzol vor der Messung zu eliminiren. Man bringt zu diesem Zwecke in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Cylinder (siehe Fig. 9), welcher nahezu dieselbe Höhe hat, wie das Messrohr, zunächst ein aus einem etwa 5 mm weiten Glasrohr gebogenes U-Rohr. Dessen Schenkel ist zu einer Spitze ausgezogen, deren Mündung sich, wenn der Bug des U-Rohres auf dem Boden aufsteht, einige Centimeter unter der Oberfläche des Wassers befindet. Der längere, oben offene Schenkel ragt etwa 40 cm über die Wasseroberfläche hervor und ist mittelst eines Stückchens dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Messröhre, welche den zum Ablesen bestimmten Stickstoff enthält, über die Mündung des kürzeren Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man lässt

[1]) M. 14, 273.

nun etwa 200 ccm Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fliessen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzeren Schenkels in kräftigem Strahle herausspritzt, die Benzoldämpfe aufnimmt und die über dem Wasser stehende Benzolschicht aus dem Messrohre verdrängt; dann wäscht man in gleicher Weise mit mindestens 400 ccm Wasser und hebt das Messrohr aus dem engen Cylinder in einen weiteren, ebenfalls mit Wasser gefüllten, in welchem dann die Ablesung erfolgt.

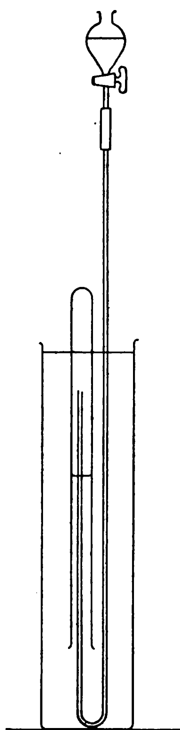


Fig. 9.

Aus dem auf 0⁰ und 760 b. reducirten Volumen V_0 berechnet sich der Gehalt an Karbonylsauerstoff nach der Gleichung:

$$O = (g \cdot V - 2\,V_0) \cdot 0{,}0012562 \cdot \frac{15{,}96}{28{,}02} \cdot \frac{100}{s} \%$$

$$O = (g \cdot V - 2\,V_0) \cdot \frac{0{,}07178}{s} \%,$$

wenn

g das Gewicht des angewandten Hydrazinsalzes,

V das Volum von 1 g dieses Salzes entwickelten Stickstoffs (theoretisch 154,63 ccm) und

s das Gewicht der angewandten Substanz bedeutet.

Wenn das gebildete Hydrazon in Wasser oder verdünntem Alkohol unlöslich ist, muss man, wo Gefahr vorliegt, dass sich ein Theil des Phenylhydrazins als Hydrazid etc. ausgeschieden hat, das beim Pipettiren der Flüssigkeit zurückbleiben würde, die Digestion in alkoholischer Lösung vornehmen.

Da alsdann der Druck der Flüssigkeitssäule im Tropftrichter nicht genügend stark ist, um die Lösung in den Kolben gelangen zu lassen, setzt man auf die Oeffnung des Trichters mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens ein gebogenes Glasröhrchen auf, das einen Schlauch mit Quetschhahn trägt,

und bläst, während man den Glashahn vorsichtig öffnet, ein wenig der Flüssigkeit in den Kolben. Da der sich nun plötzlich entwickelnde Alkoholdampf zu einem Zurücksteigen der Flüssigkeit in den ersten Kolben, eventuell selbst zu einer Explosion Anlass geben kann, wenn man das Zufliessenlassen der Lösung nicht sehr langsam bewirkt, andererseits namentlich Ketone bei der Siedetemperatur des Alkohols nicht immer quantitativ mit der Base reagiren, empfiehlt es sich, den Versuch mit reinem, frisch ausgekochtem Amylalkohol vorzunehmen, der ein ausgezeichnetes Lösungsmittel von genügend hohem Siedepunkte bildet.

Der mit übergehende Amylalkohol ist dann natürlich, wie oben angegeben, mit Aethylalkohol und Wasser zu entfernen.

Darstellung substituirter Hydrazone.

Parabromphenylhydrazin ist zur Erkennung einzelner Zuckerarten (Bibose, Arabinose) sehr geeignet (E. Fischer[1]).

Von Tiemann und Krüger[2]) ist dasselbe zur Darstellung speciell des Ionon- und Ironhydrazons benutzt worden.

Das p-Bromphenylhydrazin wird in essigsaurer Lösung zur Einwirkung gebracht, wobei Temperaturerhöhung durch Kochen zu vermeiden ist, zur Hintanhaltung der Bildung von Acet-p-Bromphenylhydrazin[3]).

Zum Umkrystallisiren der gebildeten Hydrazone wird zweckmässig etwas verdünnter Methylalkohol, weniger gut Ligroïn (bei Luftabschluss) verwendet. Die anderen Lösungsmittel verändern die Hydrazone unter Rothfärbung.

Darstellung von Parabromphenylhydrazin (Michaelis[3])).

20 g Phenylhydrazin werden in 200 g Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt.

---

[1]) B. 24, 4221 Anm.

[2]) B. 28, 1755.

[3]) B. 26, 2190.

Man kühlt nun auf 0° ab und lässt unter starkem Schütteln in 10 bis 15 Minuten 22,5 g Brom eintropfen. Nach 24 stündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit wenig kalter Salzsäure, löst in Wasser und zersetzt mit Natronlauge.

Die Base scheidet sich dabei in festen, krystallinischen Flocken ab, welche mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid, zu dessen Reduktion man 60 g Zinnchlorür einträgt. Den entstandenen Niederschlag versetzt man — nach dem Absaugen und Waschen mit starker Säure — mit Wasser und überschüssigem Alkali und reinigt die Base, wie oben angegeben.

Ausbeute 80 %.

Das p-Bromphenylhydrazin ist möglichst vor Licht und Luft geschützt, also in gut schliessenden, gefärbten Flaschen, aus denen man die Luft zweckmässig durch Kohlensäure oder Leuchtgas verdrängt hat, aufzubewahren.

Gut krystallisirte und ausreichend trockene Präparate halten sich Jahre lang unverändert. Verfärbte Präparate lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer reinigen. Es empfiehlt sich, der erkaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Sodalösung hinzuzusetzen.

Reines p-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 107—109°,

Acet-p-Bromphenylhydrazin bei 167° (Tiemann und Krüger).

Ueber Dibromphenylhydrazin, Symm. Tribromphenylhydrazin, Tetrabromphenylhydrazin, p-Chlor- und p-Jod- sowie m-Dijodphenylhydrazin und ihre Derivate siehe A. Neufeld[1]).

Ueber Darstellung von Derivaten des Diphenylhydrazins siehe R. Overton[2]).

---

[1]) Ann. 248, 93.

[2]) B. 26, 10.

B. Darstellung von Oximen (V. Meyer[1]).

Zur Ableitung von Oximen wird das Hydroxylamin entweder als

Freie Base, oder als
Chlorhydrat, als
Hydroxylaminmonosulfosaures Kali oder als
Zinkchloridbihydroxylamin verwendet.

Zur Darstellung von **Aldoximen** lässt man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumkarbonat (1/2 Mol.) in der Kälte einwirken.

Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wässrig-alkoholischer Lösung.

Man lässt 12 Stunden, eventuell länger (bis zu 8 Tagen) stehen, schüttelt mit Aether aus, trocknet mit Chlorkalcium und rektificirt.

Leicht oxydable Aldehyde (Benzaldehyd) oximirt man in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche[2]).

Bei Darstellung der Oxime der Zuckerarten, welche in Wasser so leicht löslich sind, dass sie bei Verwendung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Aetznatron nicht von den anorganischen Salzen getrennt werden können, wird die Substanz in der berechneten Menge einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin aufgelöst. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt das Aldoxim aus[3]).

Die **alkoholische Hydroxylaminlösung** bereitet man nach Volhard[4]), indem man die berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Kalihydrat mit wenig Wasser anrührt und mit absolutem Alkohol übergiesst, dann vom ausgeschiedenen

---

[1]) V. Meyer-Janny B. 15, 1324. — B. 15, 1525. — Janny B. 15, 2778. — B. 16, 170.

[2]) Petraczek, B. 15, 2783.

[3]) Wohl, B. 24, 994. — Seelig, 367.

[4]) Ann. 253, 206.

Kaliumchlorid abfiltrirt. Die so erhaltene Hydroxylaminlösung färbt sich stets ein wenig gelb[1]), was sich nach Tiemann vermeiden lässt, wenn man statt mit Kalihydrat mit Natriumalkoholat arbeitet.

Ketoxime bilden sich gewöhnlich nicht so leicht.

Man kann zu ihrer Darstellung die Substanz in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat und Hydroxylaminchlorhydrat 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen, schliesst auch gelegentlich die in Alkohol gelöste Substanz mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohre ein und erhitzt 8 bis 10 Stunden auf 160 bis 180°[2]).

In vielen Fällen ist es von wesentlichem Vortheile, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die betreffende Karbonylverbindung einwirken zu lassen (Auwers[3])).

Besonders empfiehlt es sich, die Verhältnisse so zu wählen, dass auf 1 Mol. der in Alkohol gelösten Substanz $1^1/_2$ bis 2 Mol. der salzsauren Base und $4^1/_2$ bis 6 Mol. Aetzkali zur Anwendung kommen. Die Reaktion pflegt dann bei gewöhnlicher, höchstens Wasserbadtemperatur, in wenigen Stunden beendet zu sein.

Kontraindicirt ist diese Methode bei der Darstellung von Dioximen, welche unter dem Einflusse von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehen, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden.

In solchen Fällen kann saure Oximirung am Platze sein.

Chinon z. B. wird von alkalischer Hydroxylaminlösung lediglich zu Hydrochinon reducirt, gibt aber in wässeriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Salzsäure ein Dioxim (Nietzki und Kehrmann[4])).

Phenylglyoxylsäure hingegen ist sowohl in alkalischer, als auch neutraler und saurer Lösung der Oximirung zugänglich[5]).

---

1) B. 24, 994.
2) Homolka, B. 19, 1084.
3) B. 22, 609.
4) B. 20, 614.
5) Seelig, 370.

Zur Darstellung von Ketoximsäuren setzt Bamberger[1]) zur neutralen Alkalisalzlösung der Ketonsäure salzsaures Hydroxylamin; die Ausscheidung der freien Ketoximsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken, namentlich beim Erwärmen.

Garelli[2]) empfiehlt dagegen (unter Vermeidung eines Ueberschusses von H Cl-Hydroxylamin, wegen eventueller Nitrilbildung) statt der freien Säuren deren Methyläther zu oximiren.

Mittelst hydroxylaminsulfonsauren Kalis, des „Reducirsalzes" der Badischen Anilin- und Sodafabrik, hat Kostanecki[3]) Oximirung in wässerig-alkalischer Lösung durchgeführt.

Dieses Salz spaltet nämlich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, das gleichsam im status nascens zur Einwirkung gelangt[4]). Es besitzt übrigens den Vortheil grosser Wohlfeilheit.

Von Crismer[5]) wird das Zinkchloridbihydroxylamin ($Zn\,Cl_2 . 2\,NH_2\,OH$) zur Darstellung, namentlich auch von Ketoximen empfohlen, da es, wasserfreies Chlorzink und Hydroxylamin enthaltend, die Wasserabspaltung erleichtert.

Zur Darstellung dieses Körpers[6]) wird in eine kochende, alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (10 Theile) Zinkoxyd (5 Theile) eingetragen und die Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers einige Minuten im Kochen erhalten.

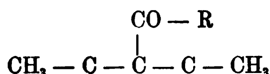
Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als krystallinisches Pulver aus. Es ist wenig löslich in reinem Wasser und Alkohol, leicht in Flüssigkeiten, welche HCl-Hydroxylamin enthalten.

Nach Kehrmann[7]), sowie Herzig und Zeisel[8]) wird unter Umständen durch mehrfache Substitution der Orthowasserstoffe

[1]) B. 19, 1430.
[2]) Gazz. ch. ital. 21, 2, 173.
[3]) B. 22, 1344.
[4]) Raschig, Ann. 241, 187.
[5]) Bull. soc. chim. [3] 3, 114.
[6]) B. 23, R. 223.
[7]) B. 21, 3315.
[8]) B. 21, 3494.

durch Halogen oder Alkyl die Ersetzbarkeit des Karbonylsauerstoffs durch den Hydroxylaminrest aufgehoben und zwar nicht blos bei o[1]) und p-Chinonen, sondern auch bei m-Diketonen.

Aromatische Ketone der Form



in welchen R ein Alkoholradikal oder Phenyl bedeutet, sind nach V. Meyer[2]) der Oximirung nicht zugänglich.

Gibt es sonach Karbonylgruppen, welche durch Oximirung nicht nachweisbar sind, so können andererseits gelegentlich Karboxylkarbonyl von Säuren[3]), Säureamiden[4]) oder Estern[5]) infolge Bildung von Hydroxamsäuren zu Irrthümern Anlass geben.

Was übrigens die angebliche Bildung von Salicylhydroxamsäure aus Alkylsalicylat und Hydroxylamin anbelangt, so bedürfen die diesbezüglichen Angaben Jeanrenaud's[5]) einer Ueberprüfung.

C. Darstellung von Semikarbazonen. (Baeyer, Thiele.[6])

Die Darstellung der gut krystallisirenden Semikarbazidderivate leistet namentlich in der Terpenreihe gute Dienste, in welcher Gruppe die Phenylhydrazone meist schlecht krystallisiren und leicht zersetzlich sind und auch die Oxime oft nicht in festem Zustande erhalten werden können.

Darstellung der Semikarbazid-Salze.

1. Semikarbazid-Chlorhydrat, $NH_2 . CO . NH . NH_2 . HCl$.

a) Aus Hydrazinsulfat (J. Thiele und O. Stange[7]).

---

[1]) vgl. dagegen B. 22, 1344.

[2]) B. 29, 836; vgl. Feit u. Davies, B. 24, 3546. — Biginelli, Gaz. ch. 24, 1, 437. — Claus, J. pr. 45, 383. — Baum, B. 28, 3209.

[3]) Nef, Ann. 258, 282.

[4]) C. Hoffmann, B. 22, 2854.

[5]) Jeanrenaud, B. 22, 1273.

[6]) B. 27, 1918.

[7]) B. 28, 32.

Je 13 g Hydrazinsulfat werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 5,5 g trockener Soda neutralisirt, nach dem Erkalten mit einem sehr geringen Ueberschusse von Kaliumcyanat (8,8 g) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich eine sehr geringe Menge Hydrazodikarbonamid,



$NH_2\,CO\,NH\,.\,NH\,CO\,NH_2$

ab, die sich durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure noch etwas vermehrt. Das saure Filtrat wird einige Zeit mit Benzaldehyd geschüttelt, der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Aether gewaschen.

20 g des so erhaltenen Benzalsemikarbazids werden mit 40 g rauchender Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und mit soviel Wasser versetzt, das eben alle feste Substanz von der Wärme gelöst ist. Zur Entfernung des ausgeschiedenen Benzaldehyds wird in der Wärme wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt. Die wässerige Schicht scheidet beim Erkalten den grössten Theil des salzsauren Semikarbids in kleinen Nädelchen ab, welche durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht in schönen Prismen vom Zersetzungspunkte 173° erhalten werden.

Die Mutterlauge wird zweckmässig nach dem Verdünnen mit Wasser durch Fällen mit Benzaldehyd wieder auf Benzalverbindung verarbeitet.

b) Aus Nitroharnstoff (Thiele und Heuser)[1]).

225 g roher Nitroharnstoff werden mit 1700 ccm koncentrirter Salzsäure und etwas Eis angerührt. Man trägt das Gemisch in kleinen Portionen (namentlich anfangs) in einen Brei von Eis mit überschüssigem Zinkstaub unter gutem Rühren ein, indem man darauf achtet, dass die Temperatur stets auf cirka 0° gehalten wird.

Die Reduktion wird zweckmässig in einem emaillirten Blechtopfe vorgenommen, der durch eine Kältemischung gekühlt wird.

Wenn aller Nitroharnstoff eingetragen ist, lässt man noch

[1]) Ann. 288, 312.

kurze Zeit stehen, saugt ab, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und 200 g essigsaurem Natron und giebt schliesslich 100 g Aceton zu. Nach mehrstündigem Stehen in Eis oder besser Kältemischung scheidet sich Acetonsemikarbazon-Chlorzink als krystallinischer Niederschlag ab, der mit Kochsalzlösung, dann mit wenig Wasser gewaschen wird.

Ausbeute 40—55%.

Je 200 g Zinkverbindung werden mit 350 ccm koncentrirter Ammoniaklösung digerirt und nach einigem Stehen das Zink abfiltrirt.

Der Rückstand ist Acetonsemikarbazon, das nach der oben gegebenen Vorschrift auf Semikarbazidsalze zu verarbeiten ist.

Manche Ketone setzen sich mit dem salzsauren Semikarbazid wenig glatt um und geben chlorhaltige Reaktionsprodukte. In solchen Fällen verwendet man schwefelsaures Salz.

2. Darstellung des schwefelsauren Semikarbazids (Tiemann und Krüger)[1].

Das nach Thiele dargestellte Filtrat vom Hydrazodikarbonamid wird vorsichtig alkalisch gemacht, mit Aceton geschüttelt, das auskrystallisirende Acetonsemikarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semikarbazid mit Alkohol gewaschen.

Darstellung der Semikarbazone (Baeyer)[2].

Das salzsaure Semikarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliacetat und dem betreffenden Keton versetzt und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt.

Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4 bis 5 Tagen.

---

[1]) B. 28, 1754.
[2]) B. 27, 1918.

Das Ende der Operation wird daran erkannt, dass Wasser eine völlig krystallisirende Substanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indess auch Stunden bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Oeles. — Jononsemikarbazon kann nur mittelst schwefelsauren Semikarbazids erhalten werden.

Man trägt zu seiner Darstellung gepulvertes Semikarbazidsulfat in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält.

Man lässt das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Karbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsaurem Semikarbazid umsetzen, fügt sodann die jononhaltige Flüssigkeit hinzu und lässt drei Tage stehen.

Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird dann ausgeäthert und die Aetherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit.

Den Aetherrückstand behandelt man mit Ligroïn, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisirt das so gereinigte Jononsemikarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn um.

Sollte eine Semikarbazidverbindung nicht zum Krystallisiren zu bringen sein, so stellt man die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung des Ketons dar, welche eminente Krystallisationsfähigkeit zu besitzen pflegt.

D. Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone (Baeyer)[1].

Salzsaures Amidoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung nothwendige Menge von Alkohol zugefügt.

Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet.

Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahirt

---

[1]) B. 27, 1919.

die flüssige Base mit Aether. Das nach dem Verjagen des Aethers hinterbliebene Oel wird in heissem Wasser suspendirt und mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnigkrystallinischen Niederschlag abscheidet.

Dieser Niederschlag wird je nach seiner Löslichkeit aus koncentrirtem oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten siehe Wolff und Herzfeld[1]) und Wolff[2]).

Darstellung von Amidoguanidinsalzen (Thiele[3])).

208 g Nitroguanidin (1 Mol.) werden mit 700 g Zinkstaub und soviel Wasser und Eis vermischt, dass ein dicker Brei entsteht.

In diesen trägt man unter Umrühren 124 g käuflichen Eisessig, der zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, ein und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, dass die Temperatur währenddessen 0° nicht überschreitet.

Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2 bis 3 Minuten geschehen sein kann, lässt man die Temperatur freiwillig langsam auf 70° steigen.

Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an, von einem Zwischenprodukte herrührend.

Man erhält bei 40 bis 45°, bis eine filtrirte Probe mit Eisenoxydulsalz und Natronlauge keine Rothfärbung mehr zeigt. Zum Schlusse tritt gewöhnlich eine Gasentwicklung ein und steigt ein grossblasiger Schaum an die Oberfläche.

Man filtrirt ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit hinreichend Salzsäure, um die Essigsäure auszutreiben und dampft auf dem Wasserbade so stark als möglich ein, versetzt mit Alkohol und dampft abermals zur Entfernung des Wassers ein.

---

[1]) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 1895, 743.

[2]) B. 27, 971 und B. 28. 2613.

[3]) Ann. 270, 23.

Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und das beim Erkalten ausfallende salzsaure Amidoguanidin aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Der Schmelzpunkt des reinen Salzes liegt bei 163°.

Analog sind das Nitrat und das neutrale und saure Sulfat darzustellen. (Thiele.)

E. Paraamidodimethylanilin

hat Arthur Calm[1]) mit Aldehyden kondensirt.

Um die Reaktion auszuführen, werden Aldehyd und Amidobase entweder für sich, oder in alkoholischer Lösung mit einander gemischt.

Das Gemenge erwärmt sich alsbald ziemlich beträchtlich von selbst, und das gebildete Kondensationsprodukt scheidet sich meist deutlich krystallinisch aus[2]).

---

[1]) B. 17, 2938.

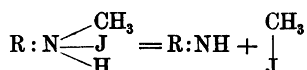
[2]) Literatur über Anile: V. Meyer u. Jacobson II, 515.

VI.

Bestimmung der Methylimidgruppe ($\overset{II}{N}CH_3$).

Methode von J. Herzig und H. Meyer[1]).

Die Jodhydrate am Stickstoff methylirter Basen spalten beim Erhitzen auf 200—300° nach der Gleichung



Jodmethyl ab, welches nach Art der Zeisel'schen[2]) Methode bestimmt wird.

Der Apparat unterscheidet sich von dem Zeisel'schen nur durch die Form des Gefässes, in welchem die Substanz erhitzt wird. Dasselbe besteht, wie die Figur zeigt, aus zwei Kölbchen, a und b, welche miteinander verbunden sind, und einem mittelst Korkstopfens angesetzten Aufsatze c.

a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist.

0,15 bis 0,3 g Substanz (freie Base oder Jodhydrat[3])) werden in das Kölbchen a hineingewogen und mit soviel Jodwasserstoffsäure übergossen, dass dieselbe, aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohre angesammelt, bis zur Linie d-e reichen soll, so dass die abströmende Kohlensäure durch

---

1) B. 27, 319. — M. 15, 613; M. 16, 599.

2) siehe S. 45 ff.

3) Respektive Chlor-(Brom-)hydrat oder Nitrat, siehe Seite 76.

die Jodwasserstoffsäure streichen muss, wodurch eventuell mitgerissene basische Produkte zurückgehalten werden.

Ausserdem wird noch in a etwa die fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem Jodammonium hinzugefügt.

Das Aufsatzrohr c wird unmittelbar an dem Kühler des Zeisel'schen Apparates angebracht und mittelst des in das Kölbchen a hineinragenden Röhrchens durch den Apparat Kohlensäure geleitet[1]).

Das Kölbchen b wird mit Asbest gefüllt und auch in a ein wenig desselben — zur Verhinderung von Siedeverzügen — gebracht.

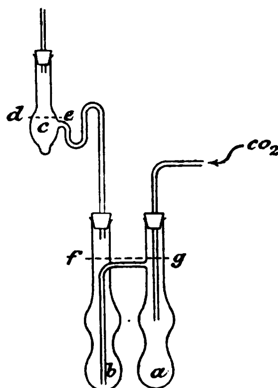


Fig. 10.

Den Kohlensäurestrom lässt man etwas rascher durchstreichen, als bei der Methoxylbestimmung üblich ist, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden.

Man muss daher bei dieser Bestimmungsmethode stets auch das zweite Silbernitratkölbchen vorlegen.

Das Erhitzen wird in einem durch eine Wand in zwei Theile separirten Sandbade aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorgenommen, welches derart gebaut ist, dass das Doppelkölbchen bis zur Linie f g im Sande stecken kann.

Zuerst wird die eine Kammer, in welcher Kölbchen a sich befindet, erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlensäure streicht.

Die in a befindliche, überschüssige Jodwasserstoffsäure destillirt in das Kölbchen b, zum Theil aber gleich in das Aufsatzröhrchen c. Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch b direkt erhitzt.

Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im

[1]) Bei der Analyse von Substanzen, welche starke Jodausscheidung verursachen (Nitrate) wird in das Aufsatzrohr c auch etwas rother Phosphor gebracht.

Aufsatzrohre an, so dass die Kohlensäure durch dieselbe durchglucksen muss; im Kölbchen a bleibt das Jodhydrat der Base zurück.

Kurze Zeit, nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkölbchen verlassen hat, beginnt die Zersetzung, und die Silberlösung fängt an sich zu trüben.

Von da an ist die Manipulation genau dieselbe, wie bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Enthält die Substanz

b) mehrere Alkylgruppen,

so wird, nachdem der ganze Apparat im Kohlensäurestrom erkaltet ist, der Stöpsel zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben sammt Aufsatzrohr abgenommen.

Durch vorsichtiges Neigen desselben kann man die im Aufsatz befindliche Jodwasserstoffsäure in den Kolben b zurückleeren und von da wird sie direkt nach a zurückgesaugt.

Nun befindet sich der ganze Apparat, wenn man ausserdem frische Silberlösung vorlegt, genau in dem Zustande, wie vor Beginn des Versuches überhaupt und man kann daher die Zersetzung zum zweiten Male vor sich gehen lassen.

Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Spiel wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, dass das daraus berechnete Alkyl weniger als ein halbes Procent der Substanz wiegt.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen zu lassen. Man steckt deshalb in das Sandbad ein Thermometer und geht im Maximum 40° über den Punkt (200—250°), bei welchem die erste Trübung sich gezeigt hat.

Sind in der Substanz mehrere Alkyle vorhanden, so empfiehlt es sich auch, etwas mehr Jodammonium anzuwenden, also in das Kölbchen a etwa 5 g, in das zweite Kölbchen 2 bis 3 g einzubringen.

Jede einzelne Zersetzung dauert etwa zwei Stunden, und

sind fast nie mehr als drei Operationen nöthig, auch wenn 3 oder 4 Alkyle in dem Körper vorhanden sind.

c) Bestimmung der Alkylgruppen nach einander.

Bei schwach basischen Substanzen (Caffeïn, Theobromin) gelingt es, die Alkylgruppen einzeln abzuspalten, wenn man anstatt des Doppelkölbchens ein Gefäss von beistehend gezeichneter (Fig. 11) Form anwendet, das nur bis über die zweite Kugel (a, b) in den Sand gesteckt wird.

Man lässt nach jeder Operation die Jodwasserstoffsäure zurückfliessen und setzt beim zweiten, beziehungsweise — bei drei Alkylen — dritten Male etwas Jodammonium zu.

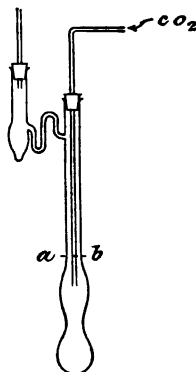


Fig. 11.

Handelt es sich um die

d) Methyl[1]bestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält,

so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dasselbe direkt im Doppelkölbchen ohne jeden Zusatz im Sandbade erhitzen.

Besser und allgemein anwendbar ist das Verfahren, wobei in derselben Substanz Methoxyl und n-Methyl bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke überschichtet man in dem Kölbchen a die Substanz mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 ccm) Jodwasserstoffsäure.

Das Kölbchen a wird im Glycerin- oder Oelbade erhitzt, und zwar derart, dass fast kein Jodwasserstoff wegdestillirt.

Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destillirt man die Jodwasserstoffsäure ab, und zwar soweit, dass genau so viel im Kolben a

[1]) Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisel's abgehend, spricht man jetzt öfters von der Methylbestimmung und der „Methylzahl“. Es empfiehlt sich, zum alten Namen zurückzukehren und den Terminus „Methyl“ für das Alkyl am Stickstoff anzuwenden.

zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung anwenden soll.

Die Silberlösung bleibt während des Abdestillirens ganz klar, und in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet.

Man lässt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillirte Jodwasserstoffsäure wird aus dem Ansatzrohre c und dem Kölbchen b entfernt, und nun kann die Methylbestimmung beginnen. — Das angewandte Jodammonium und die Jodwasserstoffsäure sind selbstverständlich vorher durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen.

Anwendbarkeit der Methode.

Die Methode ist bei allen Substanzen anwendbar, welche im Stande sind, ein — wenn auch nicht isolirbares — Jodhydrat zu bilden, sie liefert ebenso bei Chlor- und Bromhydraten, sowie Nitraten vollkommen stimmende Resultate.

Auch in Körpern, welche keiner Salzbildung fähig sind (n-Aethylpyrrol, Methylkarbazol, Cholestrophan etc.) lässt sich noch häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff mit Sicherheit nachweisen.

Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt zwischen + 3 % und — 15 % des gesammten Alkyls.

Man kann daher die Anwesenheit oder Abwesenheit je eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnosticiren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je eine Alkylgruppe mehr als 2 % ausmacht, oder mit anderen Worten, wenn das Molekulargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht grösser ist als ungefähr 650.

Bei der Beurtheilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb, oder aber ob es dunkel (grau) gefärbt ist, weil in letzterem Falle der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird.

Es entsprechen 100 Gewichtstheile Jodsilber

6,38 Gewichtstheilen CH_3.

VII.

Bestimmung der Aethylimidgruppe ($\overset{II}{N}C_2H_5$).

A. Methode von J. Herzig und H. Meyer[1]).

Die Bestimmung erfolgt genau so, wie bei der quantitativen Ermittlung der Methylimidgruppe angegeben wurde.

100 Gewichtstheile Jodsilber entsprechen

12,34 Gewichtstheilen C_2H_5.

B. Unterscheidung der Methylimidgruppe und der Aethylimidgruppe.

Welches der beiden Alkyle vorliegt, lässt die Methode von Herzig und Meyer in der Regel unentschieden. In zweifelhaften Fällen wird man entweder aus einer grösseren Menge Substanz das Jodalkyl in Substanz zu gewinnen trachten, indem man das Jodhydrat der Base destillirt[2]), oder man destillirt die Base mit Kalilauge und untersucht das Pikrat oder Platindoppelsalz der übergehenden Amine, nachdem man ihre Chlorhydrate durch absoluten Alkohol von Salmiak getrennt hat.

Die nach letzterer Methode gewonnenen Resultate sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen.

[1]) B. 27, 319. — M. 15, 613. — M. 16, 599.

[2]) Ciamician und Boeris, B. 29, 2474.

VIII.

Bestimmung der Nitrilgruppe ($\overset{I}{C}\equiv N$).

Zur Bestimmung der Gruppe $C\equiv N$ verseift man die Substanz und bestimmt entweder das gebildete Ammoniak, oder die entstandenen Karboxylgruppen.

a) Die Verseifung der Nitrilgruppe gelingt gewöhnlich durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit Salzsäure: in diesem Falle destillirt man einfach die mit Lauge übersättigte verseifte Substanzlösung zum grössten Theile ab und fängt das übergehende Ammoniak in titrirter und gemessener Salzsäure auf.

b) Lässt sich die Verseifung nur durch wässerige oder alkoholische Lauge erzielen, so wird man zur Absorption des Ammoniaks eine Versuchsanordnung ähnlich dem Zeisel'schen Methoxylapparat verwenden und kohlensäurefreie Luft durch den Apparat schicken. In den Kaliapparat kommt koncentrirte Lauge.

Im Kolbenrückstand findet sich dann das Alkalisalz der gebildeten Säure, das nach einer der S. 28—44 beschriebenen Methoden analysirt wird.

Das Ammoniak wird in diesem Falle am besten als Platinsalmiak bestimmt.

c) Auch der Verseifung der Nitrilgruppe[1]) können sich sterische Hinderungen in den Weg stellen, wie dies bei di-orthosubstituirten Nitrilen namentlich A. W. v. Hofmann[2]), Küster

[1]) vgl. S. 39. — V. Meyer und Jacobson II, S. 545.
[2]) B. 17, 1914. — B. 18, 1825.

und Stallburg[1]), Cain[2]) und V. Meyer und Erb[3]), sowie Sudborough[4]) gefunden haben.

Während bei derartigen Nitrilen selbst andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohre und bei hohen Temperaturen ohne Einwirkung bleibt, lässt sich durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali stets Ueberführung in das Säureamid erzielen, welches dann nach Bouveault[5]) verseift wird. (Hantizch und Lucas[6]), V. Meyer[7]), V. Meyer und Erb[8]).)

Zur Verseifung von Cyanmesitylen ist 72 stündiges Kochen[8]), zur Bildung der Triphenylessigsäure[7]) 50stündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erforderlich.

Sudborough[4]) führt resistente Nitrile durch einstündiges Erhitzen mit der 20 bis 30fachen Menge 90%iger Schwefelsäure auf 120—130° in das Säureamid über, das dann mit salpetriger Säure[5]) in das Karboxylderivat verwandelt wird.

Ueber Darstellung von Säureamiden mit koncentrirter Schwefelsäure aus dem zugehörigen Nitril siehe auch Münch[9]).

d) Man kann auch nach Rodziszewski[10]) das Nitril durch Behandeln mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung bei 40° in Amin überführen und dieses untersuchen.

---

1) Ann. 278, 209.
2) B. 28, 969.
3) B. 29, 834. Anm.
4) Journ. chem. soc. 67, 601.
5) S. 80.
6) B. 28, 748.
7) B. 28, 2782.
8) B. 29, 834.
9) B. 29, 64.
10) B. 18, 355.

IX.

Bestimmung der Amidgruppe ($\overset{I}{C}ONH_2$).

Die quantitative Bestimmung der Amidgruppe erfolgt durch Verseifen etc. der Substanz, ebenso wie für die Nitrilgruppe[1]) angegeben wurde.

Schwer zersetzbare Säureamide werden nach Bouveault[2]) verseift, wobei man zweckmässig analog vorgeht, wie V. Meyer bei der Darstellung der Triphenylessigsäure[3]) verfuhr. Je 0,2 g fein gepulvertes Amid wurden durch gelindes Erwärmen in 1 g koncentrirter Schwefelsäure gelöst. In die in Eiswasser gekühlte Lösung lässt man eine eiskalte Lösung von 0,2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittelst eines Kapillarhebers ganz langsam einfliessen.

Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei 60—70° beginnt heftige Stickstoffentwicklung, die bei 80 bis 90° beendet ist. Zuletzt wird noch 3—4 Minuten (nicht länger!) im kochenden Wasserbade erhitzt.

Nach dem Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den dadurch abgeschiedenen gelben Niederschlag auf dem Filter.

Zur Reinigung wird die Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig herausgefällt.

Nach Sudborough[3]) ist es wichtig, die genau berechnete Menge Nitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, anzuwenden.

Ueber sterische Hinderung der Verseifung von Säureamiden siehe die Literaturangaben in V. Meyer und Jacobson[4]).

---

[1]) s. S. 78.

[2]) Bull. soc. chim. [3] 9, 370.

[3]) B. 28, 2783. — Journ. chem. soc. 67, 604.

[4]) II, 545.

X.

Bestimmung der Amingruppe $(\overset{I}{NH_2})$.

Bei der Bestimmung der primären Amingruppe hat man im Allgemeinen verschiedene Methoden einzuschlagen, je nachdem ein aliphatisches oder ein aromatisches Amin vorliegt.

A. Bestimmung aliphatischer Amingruppen

1. mittelst salpetriger Säure.

Aliphatische Amine werden durch salpetrige Säure nach der Gleichung



$$RNH_2 + NO_2Na + HCl = ROH + N_2 + NaCl + H_2O$$

unter Abgabe ihres Stickstoffs in Karbinolderivate verwandelt.

Den so entwickelten Stickstoff quantitativ zu bestimmen, haben zuerst R. Sachsse und W. Kormann[1]) unternommen, welche die Entwicklung des Stickstoffs in einer Stickoxydatmosphäre vornahmen, und dieses Gas dann durch Eisenvitriollösung absorbirten.

Viel bequemer ist folgendes Verfahren.

Die in verdünnter Schwefelsäure zur Neutralität gelöste Substanz befindet sich in einem mit dreifach durchbohrtem Korke verschlossenen Kölbchen, oder noch besser in einem mit eingeschmolzener Kapillare versehenen Fraktionirkölbchen, dessen Kork einen kleinen Scheidetrichter trägt. Das seitliche Rohr des Fraktionirkölbchens führt bis nahe an den Boden eines zweiten leeren Kölbchens durch einen luftdicht schliessenden Kork. Dieses zweite Fraktionirkölbchen wird

---

[1]) Landwirthsch. Vers.-Stationen, 17, 321. — Z. an. Ch., 14, 380.

mittelst seines entsprechend gebogenen Ansatzrohres an einen Liebig'schen Kaliapparat angefügt, der mit einer 3 %igen, mit etwa 1 g Soda versetzten Kaliumpermanganatlösung gefüllt ist.

Der Kaliapparat trägt ein Gasentbindungsrohr, welches, unter Quecksilber mündend, dazu bestimmt ist, in das Messrohr gesteckt zu werden.

Letzteres wird zur Hälfte mit Kalilauge vom spec. Gewichte 1,4, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt.

Durch den Apparat streicht ein langsamer Strom von Kohlensäure, die man nach Fr. Blau[1]) völlig rein und luftfrei aus einer sehr koncentrirten Pottaschelösung vom spec. Gew. 1,45—1,5 durch Eintröpfeln in 50 %ige Schwefelsäure (spec. Gew. 1,4) erhält.

Nachdem aus dem Apparate alle Luft vertrieben ist, setzt man das Messrohr auf und lässt aus dem Scheidetrichter etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumnitrit einfliessen.

Die eintretende Stickstoffentwicklung wird eventuell durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Vollendung der Reaktion schliesslich noch etwas verdünnte Schwefelsäure einfliessen gelassen.

Das Rohr des Scheidetrichters ist am Ende ausgezogen und nach aufwärts gebogen. Es reicht bis unter das Niveau der Flüssigkeit und wird vor Beginn des Versuches mit destillirtem Wasser gefällt.

2. Analyse von Salzen und Doppelsalzen,

3. Acylirungsverfahren,

siehe Arom. Amingruppen Seite 88.

B. Bestimmung aromatischer Amingruppen.

Zur quantitativen Bestimmung der primären aromatischen Amingruppe dienen folgende Methoden:

1. Titration der Salze,
2. Diazotirungsmethoden:

---

1) M. 13, 280.

a) Methode von Reverdin und De la Harpe,
b) Indirekte Methode,
c) Azoimidmethode,
d) Sandmeyer-Gattermann'sche Reaktion.
3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen.
4. Acylirungsverfahren.

1. Titration der Salze (Menschutkin[1]).

a) Aromatische Aminsalze zeigen in wässeriger oder alkoholischer Lösung saure Reaktion gegen Rosolsäure- oder Phenolphtaleïnlösung.

Man löst das Salz, am besten das Chlorhydrat oder Sulfat, in Wasser oder wässerigem Alkohol, setzt Phenolphtaleïn hinzu und titrirt wie gewöhnlich mit Kalilauge.

b) Viele freie Basen lassen sich auch direkt mit Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriren.

2. Methoden, welche auf der Diazotirung der Amingruppe beruhen.

a) Ueberführung der Base in einen Azofarbstoff.

(Reverdin und De la Harpe[2].)

Zur Bestimmung der Base, z. B. Anilin, löst man 0,7 bis 0,8 g in 3 ccm Salzsäure auf und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm unter Zusatz von etwas Eis.

Andererseits bereitet man eine titrirte Lösung von R-Salz (dem Natriumsalze der β-Naphtol-α-Disulfosäure), welche davon in einem Liter eine mit ungefähr 10 g Naphtol äquivalente Menge enthält. Man fügt nun zu der Lösung der Base, welche auf 0° gehalten wird, soviel Natriumnitrit, als dem Anilin entspricht, und giesst nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Ueberschusse von Natriumkarbonat versetzte Menge von R-Salzlösung.

---

[1]) B. 16, 316.
[2]) Ch. Ztg. 13, I, 387. — 407. — B. 22, 1004.

Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtrirt und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzollösung respektive R-Salz auf einen Ueberschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft.

Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nöthig ist, das aus der Anilinlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

R. Hirsch[1]) hat Anilin, Ortho- und Paratuidin, Metaxylidin und Sulfanilsäure mit Schäfer'schem Salz (naphtolsulfosaurem Natron) in der Art kombinirt, dass er zu der mit einigen Tropfen Ammoniak und Kochsalz versetzten gemessenen Naphtollösung so lange frisch bereitete Diazolösung aus einer Bürette zufliessen liess, als noch eine Vermehrung des sofort ausfallenden Farbstoffes eintritt.

Man lässt zweckmässiger Weise von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Naphtollösung auf Fliesspapier gegen einen Tropfen der Diazoverbindung auslaufen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle Rothfärbung erfolgt; aus der Intensität derselben ist ein Schluss auf die Menge noch unverbundenen Naphtols zulässig. Ist dieselbe sehr gering, so tritt die Rothfärbung nicht mehr am Rande, sondern im Innern des ausgelaufenen Tropfens auf. Wird eine leicht lösliche Verbindung gebildet, z. B. das aus Sulfanilsäure entstehende Produkt, so bringt man auf das Filtrirpapier, das zur Tüpfelprobe dient, ein Häufchen Kochsalz, auf welches man die Lösung auftropfen lässt.

b) Indirekte Methode.

Diese in der Fabrikspraxis viel geübte Methode bildet eine Umkehrung der volumetrischen Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach A. G. Green und S. Rideal[2]).

Die Base wird mit ihrem dreifachen Gewichte Salzsäure übergossen und mit soviel Wasser in Lösung gebracht, dass

[1]) B. 24, 324.

[2]) Chem. News 49, 173.

die Flüssigkeit etwa $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ Grammäquivalent der Base enthält.

Diese durch einige Eisstückchen auf 0° gehaltene Lösung wird nun durch eine circa $^1/_{10}$ normale Nitritlösung, welche man langsam zufliessen lässt, diazotirt und von Zeit zu Zeit eine Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkekleisterpapier gemacht.

An der eintretenden Blaufärbung des Papiers wird das Ende der Titration erkannt.

Zur Titerstellung der Nitritlösung lösen L. P. Kinnicutt und J. U. Nef[1]) das Nitrit in 300 Theilen kalten Wassers und fügen zu dieser Lösung nach und nach $^1/_{10}$-Normalchamäleonlösung, bis die Flüssigkeit eine deutliche, bleibend rothe Färbung zeigt.

Man versetzt dann mit zwei bis drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure und hierauf sogleich mit einem Ueberschuss von übermangansaurem Kali. Die tiefrothe Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und der Ueberschuss an Chamäleonlösung mit $^1/_{10}$-Normaloxalsäure zurücktitrirt.

c) Azoimidmethode. (Meldola und Hawkins[2]).)

Die Autoren empfehlen zur Bestimmung der Anzahl der NH_2-Gruppen in organischen Basen, namentlich wenn die Amidgruppen in verschiedenen Kernen sich befinden, die Darstellung der Azoimide nach Griess'scher Methode[3]) (Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoperbromide), deren hoher Stickstoffgehalt sehr geeignet ist, die Zahl der diazotirbaren Gruppen zu erkennen.

Ueber Darstellung von Azoimiden nach Griess vgl. man Nölting, Grandmougin und O. Michel[4]), sowie Curtius und Dedichen[5]).

[1]) Am. Chem. Journ. 5, 388. — Fresenius 25, 223.
[2]) Chem. News 66, 33.
[3]) Ann. 137, 65.
[4]) B. 25, 3328.
[5]) J. pr. [2], 50, 250.

d) Sandmeyer[1]-Gattermann[2]'sche Reaktion.

Die Ueberführung der primären Amingruppe in die Diazogruppe und Ersatz des Stickstoffs durch Chlor empfiehlt sich oft zur quantitativen Bestimmung des Amins.

Zur Darstellung der Chlorprodukte werden in der Regel die Diazoverbindungen gar nicht isolirt, sondern die Reaktion in einem Zuge durchgeführt.

Beispielsweise werden 4 g Metanitranilin[3]) mit 7 g koncentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1,17) in 100 g Wasser gelöst und mit 20 g einer 10%igen Kupferchlorürlösung in einem Kölbchen mit Rückflussrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursacht beim Zusammentreffen mit obiger Mischung eine starke Stickstoffentwicklung und zugleich scheidet sich ein schweres braunes Oel ab, das durch Eis zum Erstarren gebracht wird. Man reinigt es durch Destillation.

Gewöhnlich lassen sich die gebildeten Produkte mit Wasserdampf übertreiben, sonst reinigt man sie aus Aether oder Benzol.

Mittelst dieser ursprünglichen Sandmeyer'schen Methode lassen sich auch Diamine, die gar nicht normal diazotirbar sind, leicht in die Chlorprodukte verwandeln.

Zur Darstellung der Kupferchlorürlösung werden 25 Theile krystallisirten Kupfervitriols mit 12 Theilen wasserfreiem Kochsalz und 50 Theilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (ein Theil des gebildeten Glaubersalzes scheidet sich als Pulver ab), dann 100 Theile koncentrirte Salzsäure und 13 Theile Kupferspähne zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange gekocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel kon-

---

1) B. 17, 1633.
2) B. 23, 1218.
3) B. 17, 2650.

centrirte Salzsäure zu, dass alles zusammen 203,6 Gewichtstheile ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6,4 Theile in Lösung gehen, hat man also im Ganzen 197 Theile einer Lösung, welche $^1/_{10}$ Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorür enthält.

In einer mit Kohlensäure gefüllten verschlossenen Flasche ist die filtrirte Lösung sehr lange haltbar. (Feitler[1].)

Gattermann[2]) empfiehlt, statt des Oxydulsalzes Kupferpulver anzuwenden, wodurch die Reaktion schon in der Kälte verläuft und die Ausbeuten sich zum Theile günstiger gestalten.

Darstellung des Kupferpulvers[2]).

In eine kalt gesättigte Kupfervitriollösung wird durch ein feines Sieb Zinkstaub eingestreut, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach blau gefärbt ist.

Nach wiederholtem Dekantiren mit grossen Wassermengen entfernt man die letzten Spuren Zink durch Digestion mit sehr verdünnter Salzsäure, saugt das Kupferpulver ab und wäscht bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

Man hebt das Kupferpulver in Form einer feuchten Paste in einem gut schliessenden Gefässe auf.

Man diazotirt beispielsweise 3,1 g Anilin, das mit 30 g 40%iger Salzsäure und 15 ccm Wasser angerührt ist, durch eine gesättigte wässerige Lösung von 2,3 g Natriumnitrit, das in die durch Eis auf 0° gebrachte Lösung, am besten unter Anwendung einer Turbine, rasch einfliessen gelassen wird. Die Diazotirung ist in einer Minute beendet.

Die Diazolösung wird nun unter Rühren allmählich mit 4 g Kupferpulver versetzt. Nach einer Viertel- bis halben Stunde ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennt, dass das fein vertheilte Metall nicht mehr durch die Stickstoffblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit geführt wird. Das entstandene Chlorbenzol wird mit Wasserdampf übergetrieben.

Da nach A. Cavazzi[3]) Kupferchlorid durch unterphosphorige

---

[1]) Z. pr. 4, 68.
[2]) Bd. 23, 1218.
[3]) Gazz. Chim. 16, 167.

Säure zu Chlorür reducirt wird, kann man auch den Ersatz der Amidogruppe durch Chlor unter Anwendung einer salzsauren Kupfersulfatlösung, welche mit Natriumhypophosphit versetzt wird, mit gutem Erfolge durchführen. Das Verfahren rührt von A. Angeli[1]) her.

3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen.

Von Doppelsalzen der organischen Basen sind namentlich die Chloroplatinate und Chloraurate, sowie andererseits die Jodalkyladditionsprodukte häufig zur Analyse geeignet.

Gewöhnlich entfallen auf 1 Atom Platin 2 Amidgruppen und auf 1 Atom Gold eine Amidgruppe. Das Amidopyridin[2]) indessen giebt ein nach der Formel $2(C_5H_6N_2 . HCl) + PtCl_4$ zusammengesetztes Platindoppelsalz.

Die Addition von Jodalkyl ist bei vielen primären Basen nicht ausführbar (Hofmann[3])). Pikrate sind namentlich in der Fettreihe charakteristisch (Delépine[4])).

Anwesenheit sekundärer Amine und tertiären Stickstoffs machen die Anwendbarkeit dieser Methode illusorisch.

4. Acylirungsverfahren.

Alle für die Bestimmung der Hydroxylgruppe angeführten Acylirungsmethoden sind auch für die Amingruppe anwendbar.

Siehe darüber bei der „Imidgruppe“, S. 89.

---

[1]) Gazz. chim. 21, 2, 258.
[2]) M. 15, 176.
[3]) J. 1863, 421.
[4]) Bull. soc. chim. 15, 53.

XI.

Bestimmung der Imidgruppe ($\overset{II}{N}-H$).

a) Zur Bestimmung der Imidgruppe wird die Substanz nach einer der folgenden Methoden untersucht:

1. Acylirungsverfahren,
2. Analyse von Salzen,
3. Abspaltung des Ammoniakrestes.

A. Acylirung von Imiden (Sekundären Aminen).

Hierzu können alle S. 5 bis S. 24 angeführten Methoden dienen.

Da speciell die Acetylirung von Imiden in der Regel leicht ausführbar ist, kann man auch eine von Reverdin und De la Harpe[1]) angegebene indirekte Methode benutzen.

Man wägt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, circa 1 g der zu analysirenden Substanz ab und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa 2 g betragende Menge Essigsäureanhydrid hinzu.

Am besten hält man das Anhydrid in einem Tropffläschchen vorräthig, welches vor und nach dem Zugeben des Essigsäureanhydrids gewogen wird.

Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überlässt das Gemisch etwa $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur sich

---

[1]) B. 22, 1005.

selbst. (Das Verfahren ist speciell für Monomethylanilin ausgearbeitet, daher bei resistenteren Imiden entsprechend Einwirkungsdauer und Temperatur zu modificiren, eventuell ist die Reaktion im Rohre auszuführen.)

Nach beendigter Reaktion fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Ueberschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze.

Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und bestimmt die darin enthaltene Essigsäure mit titrirte Natronlauge.

Als Indikator dient Phenolphtaleïn.

H. Giraud[1]) empfiehlt das Essigsäureanhydrid mit dem zehnfachen Volumen Dimethylanilin zu verdünnen und die Digestion in einer trockenen Stöpselflasche unter Umschütteln vorzunehmen.

B. Analyse von Salzen.

Ueber Analyse von Salzen, respektive Doppelsalzen der Imide gilt das S. 88 von der primären Amingruppe Gesagte.

C. Abspaltung des Ammoniakrestes.

Die Zerlegung der Imide gelingt zumeist durch mehrstündiges Kochen mit koncentrirter Salzsäure, eventuell Erhitzen im Einschmelzrohre.

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wird dann in üblicher Weise zur Bestimmung des Ammoniaks (respektive äquivalenter Amine) destillirt und der Ueberschuss der vorgeschlagenen titrirten Salzsäure bestimmt.

---

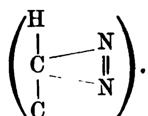
[1]) Bull. soc. chim. (3) II, 142.

XII.

Bestimmung der Diazogruppe (R—N=N—R_1).

Die Konstitution der Diazogruppe ist in den aliphatischen und aromatischen Derivaten verschieden und daher auch ihre Bestimmung etwas andersartig.

A. Diazogruppe der aliphatischen Verbindungen

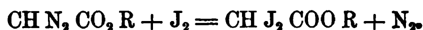


Die aliphatische Diazogruppe kann nach Curtius[1]) auf folgende Arten bestimmt werden:

1. durch Titration des Stickstoffs mit Jod,
2. durch Analyse des Jodderivates der Verbindung,
3. durch Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege.

1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titriren mit Jod[1]).

Der Process vollzieht sich nach der Gleichung:



$$CH\,N_2\,CO_2\,R + J_2 = CH\,J_2\,COO\,R + N_2.$$

Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Aether gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoäther in Aether aus

---

[1]) J. pr. 146, 422.

einer Bürette zufliessen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Roth umschlägt.

Man erwärmt gegen das Ende der Reaktion die zu titrirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbenumschlag lässt sich scharf erkennen.

Die übrig bleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewichte vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jodproduktes[1]).

In dem Jodderivate des Esters kann man entweder eine Jodbestimmung machen, oder noch einfacher so vorgehen, wie dies Curtius bei der Untersuchung des Diazoacetamids angegeben hat.

Eine abgewogene Menge der Substanz wird in einem Becherglase von bekanntem Gewichte in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zur dauernden Rothfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade wird der geringe Ueberschuss an Jod durch anhaltendes gelindes Erwärmen entfernt und der homogene, schön krystallisirende Rückstand gewogen.

Diese beiden Verfahren, den Stickstoffgehalt einer fetten Diazoverbindung mittelst Jod zu bestimmen, lassen sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Im Falle der Verunreinigung tritt der Farbenumschlag von Gelb in Roth viel eher ein, als aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist.

3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Wege.

Wegen der grossen Flüchtigkeit der aliphatischen Diazosäureäther ist eine der S. 81 geschilderten Methode analoge Stickstoffbestimmung nicht zu empfehlen.

---

[1]) a. a. O. 423.

Man verfährt vielmehr wie folgt[1]):

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Cylinder A ist ein U-förmig gebogenes dünnes Kapillarrohr r in der Weise eingesenkt, dass es das Niveau der Flüssigkeit ein Stück überragt. Ueber den einen Schenkel wird ein Messrohr E gestülpt, während der andere mit einem kleinen, vertikal stehenden Kühler B verbunden ist, an dessen unteres Ende ein sehr kleines Kölbchen c mit einem Gummistopfen, durch welchen ein löffelförmig gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann.

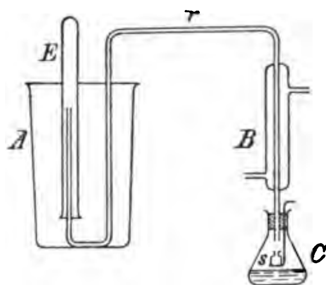


Fig. 12.

Dieses Kölbchen wird zum Theil mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (ca. 0,2 g) in dem kleinen Fläschchen s mit Glaskugelverschluss auf das löffelförmige Ende des Platindrahtes gebracht und das Kölbchen hierauf durch den Gummistopfen mit dem Kühler luftdicht verbunden. Sobald das Luftvolumen in dem Eudiometerrohr keine Veränderung mehr erleidet, was man in sehr empfindlicher Weise durch den Stillstand eines in der Kapillarröhre befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, liest man das Anfangsvolumen und die Temperatur ab, schleudert das Eimerchen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahtes in die Flüssigkeit hinein und erhitzt die letztere allmählich zum Sieden.

Nach wenigen Minuten ist die Zersetzung zu Ende, worauf

[1]) Curtius, J. pr. 146, 417.

man vollständig erkalten lässt, das Messrohr so weit in die Höhe schiebt, bis das Niveau der Flüssigkeit in demselben mit demjenigen des grossen Cylinders übereinstimmt, und nun das vergrösserte Volum unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen abliest.

Die Differenz der Volumina entspricht dem Volum des ausgetriebenen Diazostickstoffs.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, welche neben der Diazogruppe noch Amid enthält, z. B. des Diazoacetamids, so verwendet man als Zersetzungsflüssigkeit verdünnte Salzsäure und kann dann das entstandene Ammoniak im Rückstande durch Platinchlorid ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig nebeneinander bestimmen.

B. Diazogruppe der aromatischen Verbindungen (C—N=N—OH).

Die Bestimmung der aromatischen Diazogruppe[1][2]) erfolgt gewöhnlich ähnlich der oben unter 3 angeführten Methode, am besten jedoch im Lunge'schen Nitrometer unter Benutzung 40%iger Schwefelsäure (Bamberger[3])).

Wird die Bestimmung im Kohlensäurestrome ausgeführt, so ist die Luft vorher bei 0° auszutreiben (Hantzsch[4])), wenn die Verbindungen leicht zersetzlich sind.

Bei der Bestimmung mittelst des Nitrometers ist die Tension der zur Zersetzung benutzten Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1,306 (15°) nach Regnault mit 9,4 mm in Rechnung zu bringen.

---

1) Knoevenagel, B. 23, 2997.
2) Pechmann-Frobenius, B. 27, 706.
3) B. 27, 2598.
4) B. 28, 1741.

XIII.

Bestimmung der Hydrazingruppe ($\overset{II}{N}H-NH_2$).

A. Methode von H. Strache und S. Iritzer[1]).

a) Kochende Fehling'sche Lösung verseift die Säurehydrazide und oxydirt dann das entstandene Phenylhydrazin unter quantitativer Abspaltung des Stickstoffs.

Die Bestimmung des letzteren wird nach der von Strache[2]) ausgearbeiteten Methode vorgenommen.

Die Substanz wird, wenn möglich, in Wasser oder Alkohol gelöst und nach dem Vertreiben der Luft aus dem Apparate durch den Trichter einfliessen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen können die S. 60 geschilderten Uebelstände eintreten, weshalb man in der dort beschriebenen Weise die Lösung unter erhöhten Druck bringt oder Amylalkohol zusetzt.

Bei unlöslichen oder schwer löslichen Hydraziden ersetzt man den Hahntrichter durch ein in das Loch des Stopfens von unten eingestecktes, gebogenes Glaslöffelchen, welches die gewogene Substanz enthält. Durch Eindrücken eines gleichkalibrigen Glasstabes von oben kann dann dasselbe in die siedende Lösung geworfen werden, wobei die Zersetzung ebenfalls sofort beginnt und bald beendigt ist.

Handelt es sich bloss um die Analyse von Säurehydraziden, so kann man die Substanz auch durch mehrstündiges

---

[1]) M. 14, 37. — Vgl. Holleman und de Vries, Rec. 10, 229. — De Vries B. 27, 1521. — B. 28, 2611. — Petersen, Z. An. 5, 2.

[2]) Siehe S. 56 ff.

Kochen mit koncentrirter Salzsäure verseifen, auf 100 ccm verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter entfernen — wobei man die ersten Tropfen des Filtrates verwirft — und 50 ccm der klaren Lösung in den Apparat bringen. Zur Unterscheidung der Säurehydrazide von den Hydrazonen ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da letztere gewöhnlich ebenfalls durch Salzsäure spaltbar sind.

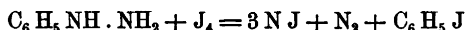
Ein vorhergehendes Verseifen wird nur dann von Vortheil sein, wenn die freie Säure im Wasser respektive Salzsäure unlöslich ist, so dass dieselbe — bei kostbaren Substanzen — wiedergewonnen, oder, wie die Stearinsäure, deren Kalisalz durch starkes Schäumen jede genaue Bestimmung unmöglich macht — entfernt werden kann.

In derartigen Fällen, wo also in der Lösung nur salzsaures Phenylhydrazin enthalten ist, kann man auch die

B. Jodometrische Methode von E. v. Meyer[1])

anwenden.

In stark verdünnten Lösungen und bei Anwendung überschüssigen Jods wird Phenylhydrazin quantitativ nach der Gleichung:



$$C_6H_5NH.NH_2 + J_4 = 3\,NJ + N_2 + C_6H_5J$$

oxydirt, so dass man dasselbe titrimetrisch bestimmen kann.

Man wendet zu diesem Zwecke ein abgemessenes Volum $^1/_{10}$Normal-Jodlösung (im Ueberschuss) an, fügt dazu, nach Zusatz von Wasser, die stark verdünnte Lösung der Base oder ihres salzsauren Salzes und titrirt das unangegriffene Jod in bekannter Weise mit schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natrium.

Auch mittelst Jodsäure, welche das Phenylhydrazin bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure leicht oxydirt, lässt sich dasselbe titrimetrisch bestimmen; man hat nur überschüssige Jodsäurelösung, deren Wirkungswerth gegenüber einer schwef-

1) J. pr. 149, 115.

ligen Säure von bekanntem Titer feststeht, mit Phenylhydrazin und Schwefelsäure in starker Verdünnung zusammenzubringen und sodann zu ermitteln, wie viel von der schwefligen Säure bis zum Verschwinden des Jods erforderlich ist.

Phenylhydrazin lässt sich auch ziemlich genau mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titriren (Strache und Iritzer).

Salzsaures Hydrazin wird beim Kochen mit einer salzsauren Platinchloridlösung nach der Gleichung



$$N_2H_4 2HCl + 2PtCl_4 = N_2 + 6HCl + 2PtCl_2$$

zersetzt. Der entwickelte Stickstoff wird nach der S. 93 beschriebenen Methode bestimmt (Curtius[1]).

Bei passend gewählter Koncentration der schwefelsauren Lösung (6—12 %) lassen sich die Hydrazinsalze mit Kaliumpermanganat nach der Gleichung:



$$17N_2H_4 + 13O = 13H_2O + 14NH_3 + 10N_2$$

titriren (Petersen[2]).

Nach der Strache'schen Methode können auch die Hydrazide des Ortho- und Para-Tolylhydrazins untersucht werden[3]).

---

[1]) J. pr. Ch. 147, 37.
[2]) Z. An. 5, 3.
[3]) M. 14, 38.

XIV.

Bestimmung der Nitrogruppe $(\overset{\mathrm{I}}{\mathrm{N}}\mathrm{O}_2)$.

A. Methode von H. Limpricht[1]).

Wird eine gewogene Menge einer organischen Nitroverbindung mit einem bestimmten Volumen Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalte erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von NO_2 in NH_2 nach der Gleichung:



$$NO_2 + 3\,Sn\,Cl_2 + 6\,HCl = NH_2 + 3\,Sn\,Cl_4 + 2\,H_2\,O$$

und aus der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titriren zu bestimmen ist, lässt sich dann der Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung bestimmen.

Zum Titriren der Zinnchlorürlösung wird am besten nach Jenssen[2]) Jodlösung, eventuell Chamäleonlösung angewandt.

Erforderliche Reagentien.

1. Zinnchlorürlösung. Etwa 150 g Zinn löst man in koncentrirter Salzsäure auf, giesst die Lösung klar ab vom Bodensatze und verdünnt sie nach Zusatz von etwa 50 ccm koncentrirter Salzsäure zu einem Liter.

2. Sodalösung. 180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz löst man zu einem Liter.

3. Jodlösung. 12,54 g Jod werden mit Anwendung von Jodkalium zu einem Liter gelöst. Von dieser $^1/_{10}$Normal-Jodlösung entspricht

$$1\text{ ccm} = 0{,}0059\text{ g Sn} = 0{,}0007655\text{ g } NO_2.$$

4. Stärkelösung. Dieselbe muss verdünnt und filtrirt sein.

5. Chamäleonlösung. Dieselbe kann statt der Jodlösung dienen. Sie soll $^1/_{10}$ normal sein, und ist ihr Titer vorher auf Eisen zu stellen.

---

[1]) B. 11, 35.

[2]) Journ. pr. Ch. 78, 193.

Ausführung der Bestimmung.

1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen.

Nach der Titerstellung der Zinnchlorürlösung werden cirka 0,2 g der zu analysirenden Nitroverbindung abgewogen und in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschliessbaren 100 ccm-Fläschchen mit 10 ccm der Zinnchlorürlösung übergossen und eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das Fläschchen bis zur Marke, schüttelt um und hebt von der so verdünnten Lösung zur Analyse 10 ccm mit der Pipette heraus.

Diese werden in einem Becherglase mit etwas Wasser verdünnt, dann mit der Sodalösung bis zur vollständigen Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlages vermischt und nach Zugabe von etwas Stärkelösung bis zum Eintreten der blauen Färbung mit der $^1/_{10}$ Jodlösung aus einer Bürette versetzt.

Oder die 10 ccm werden mit einer Eisenchloridlösung gekocht und das gebildete Ferrosalz mit der Chamäleonlösung bestimmt.

Die Berechnung der Analyse erfolgt dann leicht nach der Gleichung:

$$NO_2 = (a - b) \, . \, 0{,}0007655 \text{ g},$$

wobei

a die Anzahl Kubikcentimeter der Jodlösung bedeutet, welche 1 ccm der Zinnchlorürlösung verbraucht,

b die Menge Jodlösung in Kubikcentimetern, welche zum Titriren des bei der Reduktion der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorürs nöthig waren,

0,0007655, die einem Kubikcentimeter Jodlösung äquivalente Menge NO_2 in Gramm bedeutet.

2. Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen.

Bei flüchtigen Nitroverbindungen wird die zu analysirende Substanz in einem Reagensröhrchen von ca. 30 cm Länge und 8 mm Weite, welches mit einem Korke verschlossen ist, abge-

wogen, und darauf das Röhrchen nach Entfernen des Korkes in ein Einschmelzrohr von 13 bis 15 mm Weite und 20 cm Länge hineinfallen gelassen. Nachdem noch 10 ccm der titrirten Zinnchlorürlösung aus einer Pipette hinzugelassen sind, wird vor der Lampe das offene Ende des grösseren Rohres zugeschmolzen.

Da das Rohr später kaum einen Druck auszuhalten hat, kann es aus dünnem, leicht schmelzbarem Glase bestehen.

Man erhitzt in einem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, um die in dem leeren Theil des Rohres sich absetzende Nitroverbindung mit dem Zinnchlorür in Verbindung zu bringen.

Nach beendigter Reduktion — 1 bis 2 Stunden — lässt man erkalten, öffnet das eine Ende des Rohres und bringt den Inhalt quantitativ in ein 100 ccm-Fläschchen und füllt mit dem Wasser, mit dem das Rohr ausgespült wird, das Fläschchen bis zur Marke.

Von diesen 100 ccm werden nach dem Umschütteln mit einer Pipette 10 ccm herausgenommen und in ihnen, wie schon früher beschrieben, das Zinnchlorür bestimmt.

Diese Modifikation des Verfahrens empfiehlt sich auch für nicht flüchtige Substanzen, bei denen man beim Erhitzen im verstöpselten Kölbchen oft zu niedrige Resultate erhält.

B. Verfahren von Gattermann.

Wenn die Methode von Limpricht im Stiche lässt, muss man den Amidokörper aus dem Nitroprodukte darzustellen trachten, und, wie weiter oben[1]) angegeben, auf Amidogruppen prüfen.

So kann man z. B. nach Gattermann[2]) aus Metanitrobenzaldehyd in einer einzigen Operation Metachlorbenzaldehyd darstellen, indem man den Nitrokörper mit der 6fachen Menge koncentrirter Salzsäure und $4^1/_2$ Theilen Zinnchlorür reducirt, ohne das Zinn zu fällen mit der berechneten Menge Nitrit diazotirt, und das gleiche Gewicht Kupferpulver einträgt.

---

[1]) Seite 86.

[2]) B. 23, 1222.

XV.

Bestimmung der Jodogruppe (JO_2) und der Jodosogruppe (JO) (V. Meyer[1]), Willgerodt[2])).

Jodoverbindungen sowie Jodosoverbindungen scheiden, wenn sie in Jodkaliumlösungen bei Anwesenheit von Eisessig, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure umgesetzt werden, eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod aus, sodass also

von Jodoverbindungen 4 Atome Jod,
von Jodosoverbindungen 2 - -

freigemacht werden.

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird die Substanz im zugeschmolzenen Rohre vier Stunden mit angesäuerter Jodkaliumlösung, die durch Auskochen von Luft befreit war, auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohr ist mit Kohlensäure zu füllen. (V. Meyer und Wachter[1]).)

Oder man digerirt die Substanz in konc. Jodkaliumlösung mit nicht zu wenig Eisessig und etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. (Willgerodt[2]).)

Nach beendigter Reaktion lässt man, ohne einen Indikator zu benöthigen, $^1/_{10}$ normal-unterschwefligsaure Natronlösung so lange hinzutröpfeln, bis die Jodlösung vollständig entfärbt ist.

Wird Jod von den durch Reduktion der Sauerstoffverbindungen entstehenden Jodiden in Lösung gehalten, was immer

---

1) B. 25, 2632. — B. 26, 1355 etc.
2) B. 25, 1310 etc.

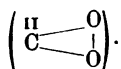
dann der Fall ist, wenn man mit Hülfe von Salz- oder Schwefelsäure arbeitet, so hat man beim Titriren so lange umzurühren und zu erwärmen, bis jene Körper das gelöste Jod vollständig abgegeben haben.

Bezeichnet man mit s das Gewicht des zu titrirenden Körpers, mit c die Zahl der Kubikcentimeter der $^1/_{10}$ normal-unterschwefligsauren Natronlösung, die beim Titriren des Jodes gefunden wird, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Jodo- und Jodosoverbindungen in Procenten nach der Gleichung:

$$O = \frac{0{,}8 \cdot c : 100}{1000\,s} = 0{,}08\,\frac{c}{s}\,\%.$$

XVI.

Bestimmung der Superoxydgruppe



Zur quantitativen Bestimmung des Superoxydsauerstoffs der Acylsuperoxyde kann man nach von Pechmann und Vanino[1]) Stannochlorid verwenden, welches in saurer Lösung glatt abspaltend wirkt.

Eine bekannte Menge des Superoxyds wird mit einem bekannten Volumen titrirter saurer Stannochloridlösung in einer Kohlendioxydatmosphäre erwärmt, bis — nach etwa 5 Minuten — Alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Abkühlen wird mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung zurücktitrirt.

---

[1]) B. 27, 1512.

Anhang: Die Jodzahl.

Von Hübl[1]) hat die Fähigkeit einer alkoholischen Jodlösung, bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden unter Bildung von Chlorjodadditionsprodukten zu reagiren — wobei gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollkommen unverändert bleiben — dazu benutzt, die Anzahl der Doppelbindungen in Fettsäuren zu ermitteln.

Die absorbirte Jodmenge wird in Procenten der angewandten Fettmenge angegeben, diese Zahl wird als Jodzahl bezeichnet.

Diese „Quantitative Reaktion" bietet in der Analyse der Fette, Wachsarten, Harze und ätherischen Oele, sowie des Kautschuks etc. ein werthvolles analytisches Hülfsmittel, und kann gelegentlich auch für wissenschaftliche Zwecke sich verwendbar erweisen.

Reagentien. 1. Die Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95 $^0/_0$ igen fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und diese beiden Lösungen wohl verschlossen getrennt aufgehoben. 24 Stunden vor Beginn des Versuches werden gleiche Theile der Lösungen vermischt.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 g des Salzes. Ihr Titer wird nach Volhard in folgender Weise auf Jod gestellt: Man löst 3,8740 g Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser auf und lässt davon 20 ccm in eine Stöpselflasche fliessen,

[1]) Dingl. 253, 281. — Benedikt, An. d. F. u. W. II. Aufl. 115 ff.

in welche man vorher 10 ccm 10 %ige Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure gebracht hat. Jeder Kubikcentimeter der Bichromatlösung macht dann genau 0,01 g Jod frei. Man lässt nun von der zu titrirenden Hyposulfitlösung aus einer Bürette so viel zufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas Stärkekleister hinzu und lässt unter jeweiligem kräftigen Umschütteln noch so lange Hyposulfitlösung vorsichtig zufliessen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Flüssigkeit eben zum Verschwinden bringt.

3. Chloroform, das durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen ist.

4. Jodkaliumlösung. Sie enthält 1 Theil des Salzes in 10 Theilen Wasser.

5. Stärkelösung, frisch bereitet.

Ausführung der Bestimmung. Man bringt die Substanz — 0,5 bis 1 g — in eine 500—800 ccm fassende, gut schliessende Stöpselflasche, löst in ca. 10 ccm Chloroform und lässt mittelst der in die Vorrathsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Jodlösung zufliessen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert, d. h. stets dieselbe Tropfenzahl nachfliessen lässt. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch 25 ccm der Jodlösung zufliessen lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint.

Man lässt 12 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen, versetzt mit mindestens 20 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und fügt 300—500 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein rother Niederschlag von Quecksilberjodid aus, so war die zugesetzte Jodkaliummenge ungenügend. Doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium korrigiren. Man lässt nun unter oftmaligem Umschwenken so lange Natriumhyposulfitlösung zufliessen, bis die wässerige Schicht und die Chloroformlösung nur mehr schwach

gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und zu Ende titrirt.

Gleichzeitig mit der Ausführung der Bestimmung wird, zur Titerstellung der Jodlösung, eine blinde Probe mit 25 ccm derselben vollkommen konform der eigentlichen Bestimmung ausgeführt und die Titerstellung unmittelbar vor oder nach der Bestimmung der Jodzahl vorgenommen.

Ueber die „Terebenthen-Zahl" siehe J. Klimont[1]).

---

[1]) Ch. Ztg. 1894, No. 35, 37. — Ch. R. 1894, 2, 2.

Tabellen.

Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff in Milligramm für einen Baro-

(Werthe von

Nach Anton

Man bringe — zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0° — von dem Barometerstand

Barometer-stand mm	10° C. mg	11° C. mg	12° C. mg	13° C. mg	14° C. mg	15° C. mg	16° C. mg	17° C. mg
700	0,07851	0,07816	0,07781	0,07746	0,07711	0,07675	0,07639	0,07603
702	0,07874	0,07839	0,07804	0,07769	0,07713	0,07697	0,07661	0,07625
704	0,07896	0,07861	0,07826	0,07791	0,07756	0,07720	0,07684	0,07647
706	0,07919	0,07884	0,07848	0,07813	0,07778	0,07742	0,07706	0,07670
708	0,07942	0,07907	0,07871	0,07836	0,07800	0,07774	0,07729	0,07692
710	0,07964	0,07929	0,07893	0,57858	0,07823	0,07787	0,07750	0,07714
712	0,07987	0,07952	0,07917	0,07881	0,07845	0,07809	0,07772	0,07736
714	0,08009	0,07975	0,07939	0,07903	0,07868	0,07832	0,07795	0,07759
716	0,08032	0,07997	0,07961	0,07924	0,07890	0,07854	0,07817	0,07781
718	0,08055	0,08019	0,07984	0,07948	0,07912	0,07876	0,07840	0,07803
720	0,08078	0,08043	0,08007	0,07971	0,07935	0,07899	0,07862	0,07825
722	0,08101	0,08065	0,08029	0,07993	0,07957	0,07921	0,07884	0,07847
724	0,08123	0,08087	0,08052	0,08016	0,07979	0,07943	0,07907	0,07869
726	0,08146	0,08110	0,08074	0,08038	0,08002	0,07965	0,07929	0,07891
728	0,08169	0,08133	0,08097	0,08061	0,08024	0,07987	0,07951	0,07913
730	0,08191	0,08156	0,08120	0,08083	0,08047	0,08010	0,07973	0,07936
732	0,08215	0,08179	0,08142	0,08106	0,08069	0,08032	0,07995	0,07958
734	0,08237	0,08201	0,08164	0,08129	0,08091	0,08055	0,08018	0,07980
736	0,08259	0,08224	0,08187	0,08151	0,08114	0,08077	0,08040	0,08002
738	0,08282	0,08246	0,08209	0,08173	0,08136	0,08099	0,08062	0,08024
740	0,08305	0,08269	0,08233	0,08196	0,08158	0,08122	0,08084	0,08047
742	0,08328	0,08291	0,08255	0,08218	0,08181	0,08144	0,08106	0,08069
744	0,08351	0,08314	0,08277	0,08240	0,08203	0,08166	0,08129	0,08091
746	0,08373	0,08337	0,08300	0,08263	0,08226	0,08189	0,08151	0,08113
748	0,08396	0,08360	0,08322	0,08285	0,08248	0,08211	0,08173	0,08135
750	0,08419	0,08382	0,08344	0,08308	0,08270	0,08234	0,08195	0,08158
752	0,08441	0,08404	0,08368	0,08331	0,08293	0,08256	0,08218	0,08180
754	0,08464	0,08428	0,08390	0,08353	0,08315	0,08278	0,08240	0,08202
756	0,08487	0,08450	0,08413	0,08376	0,08338	0,08301	0,08262	0,08224
758	0,08510	0,08472	0,08435	0,08398	0,08360	0,08323	0,08285	0,08246
760	0,08533	0,08496	0,08458	0,08420	0,08382	0,08345	0,08307	0,08269
762	0,08555	0,08518	0,08481	0,08443	0,08405	0,08367	0,08329	0,08291
764	0,08578	0,08541	0,08503	0,08465	0,08428	0,08389	0,08352	0,08313
766	0,08601	0,08563	0,08525	0,08487	0,08450	0,08412	0,08374	0,08335
768	0,08624	0,08586	0,08549	0,08511	0,08473	0,08434	0,08396	0,08357
770	0,08646	0,08608	0,08571	0,08533	0,08495	0,08466	0,08418	0,08380

[1]) Z. ang. Ch. 1891, 210.

meterstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25° C.

$\frac{(b - \omega)\ 0{,}089523}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)}\Big)$.

Baumann[1]).

für T = 10—12° C. 1 mm, für T = 13—19° C. 2 mm, für T = 20—25° C. 3 mm in Abzug.

18° C. mg	19° C. mg	20° C. mg	21° C. mg	22° C. mg	23° C. mg	24° C. mg	25° C. mg	Barometerstand mm
0,07557	0,07529	0,07493	0,07455	0,07417	0,07380	0,07340	0,07300	700
0,07588	0,07552	0,07515	0,07477	0,07439	0,07401	0,07362	0,07322	702
0,07610	0,07574	0,07537	0,07499	0,07461	0,07422	0,07383	0,07344	704
0,07633	0,07595	0,07559	0,07521	0,07483	0,07444	0,07405	0,07366	706
0,07655	0,07618	0,07581	0,07543	0,07505	0,07466	0,07427	0,07387	708
0,07677	0,07640	0,07603	0,07565	0,07527	0,07487	0,07449	0,07409	710
0,07699	0,07662	0,07625	0,07587	0,07548	0,07509	0,07470	0,07431	712
0,07722	0,07684	0,07646	0,07608	0,07570	0,07531	0,07492	0,07452	714
0,07743	0,07706	0,07668	0,07630	0,07592	0,07553	0,07513	0,07473	716
0,07765	0,07728	0,07690	0,07652	0,07614	0,07574	0,07535	0,07495	718
0,07788	0,07749	0,07712	0,07674	0,07635	0,07596	0,07557	0,07516	720
0,07809	0,07772	0,07734	0,07696	0,07657	0,07618	0,07579	0,07538	722
0,07831	0,07794	0,07756	0,07718	0,07679	0,07640	0,07600	0,07560	724
0,07854	0,07816	0,07778	0,07740	0,07701	0,07661	0,07621	0,07582	726
0,07876	0,07838	0,07800	0,07762	0,07723	0,07683	0,07643	0,07604	728
0,07908	0,07860	0,07822	0,07784	0,07744	0,07705	0,07665	0,07624	730
0,07920	0,07882	0,07844	0,07805	0,07766	0,07727	0,07687	0,07646	732
0,07942	0,07904	0,07866	0,07827	0,07780	0,07748	0,07708	0,07668	734
0,07964	0,07926	0,07888	0,07849	0,07810	0,07770	0,07730	0,07689	736
0,07986	0,07948	0,07910	0,07871	0,07831	0,07792	0,07752	0,07711	738
0,08009	0,07970	0,07932	0,07893	0,07853	0,07813	0,07774	0,07732	740
0,08030	0,07992	0,07954	0,07915	0,07875	0,07835	0,07795	0,07754	742
0,08053	0,08014	0,07976	0,07937	0,07897	0,07857	0,07817	0,07776	744
0,08075	0,08036	0,07998	0,07959	0,07919	0,07879	0,07838	0,07797	746
0,08097	0,08058	0,08020	0,07981	0,07940	0,07900	0,07860	0,07819	748
0,08119	0,08080	0,08042	0,08002	0,07962	0,07922	0,07881	0,07840	750
0,08141	0,08102	0,08063	0,08024	0,07984	0,07944	0,07903	0,07862	752
0,08163	0,08124	0,08085	0,08046	0,08006	0,07966	0,07925	0,07883	754
0,08185	0,08146	0,08107	0,08068	0,08028	0,07987	0,07947	0,07905	756
0,08207	0,08168	0,08129	0,08090	0,08050	0,08009	0,07968	0,07927	758
0,08229	0,08190	0,08151	0,08112	0,08071	0,08031	0,07990	0,07949	760
0,08251	0,08212	0,08173	0,08134	0,08093	0,08052	0,08012	0,07970	762
0,08273	0,08234	0,08195	0,08155	0,08115	0,08074	0,08033	0,07992	764
0,08295	0,08256	0,08217	0,08177	0,08137	0,08096	0,08055	0,08013	766
0,08318	0,08278	0,08239	0,08199	0,08158	0,08118	0,08076	0,08034	768
0,08341	0,08301	0,08261	0,08221	0,08180	0,08139	0,08098	0,08056	770

Tension des Wasserdampfes in mm.

°C.	mm	°C.	mm
10,0	9,165	17,5	14,882
10,5	9,474	18,0	15,357
11,0	9,792	18,5	15,845
11,5	10,120	19,0	16,346
12,0	10,457	19,5	16,861
12,5	10,804	20,0	17,391
13,0	11,162	20,5	17,935
13,5	11,530	21,0	18,495
14,0	11,908	21,5	19,069
14,5	12,298	22,0	19,659
15,0	12,699	22,5	20,265
15,5	13,112	23,0	20,888
16,0	13,536	23,5	21,528
16,5	13,972	24,0	22,184
17,0	14,421	24,5	22,858
		25,0	23,550

Tabelle der Werthe von $\frac{a}{1000 - a}$ für a = 1 bis a = 999.

Nach Obach-Ostwald[1]).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0,0000	010	020	030	040	050	060	071	081	091
01	101	111	122	132	142	152	163	173	183	194
02	204	215	225	235	246	256	267	278	288	299
03	309	320	331	341	352	363	373	384	395	406
04	417	428	438	449	460	471	482	493	504	515
05	526	537	549	560	571	582	593	605	616	627
06	638	650	661	672	684	695	707	718	730	741
07	753	764	776	788	799	811	823	834	846	858
08	870	881	893	905	917	929	941	953	965	977
09	989	*001	*013	*025	*038	*050	*062	*074	*087	*099
10	0,1111	124	136	148	151	173	186	198	211	223
11	236	249	261	274	287	299	312	325	338	351
12	364	377	390	403	416	429	442	455	468	481
13	494	508	528	534	547	564	574	588	601	614
14	628	641	655	669	682	696	710	723	737	751
15	765	779	793	806	820	834	848	862	877	891
16	905	919	933	947	962	976	990	*005	*019	*034
17	0,2048	083	077	092	107	121	136	151	166	180
18	195	210	225	240	255	270	285	300	315	331
19	346	361	376	392	407	422	438	453	469	484

[1]) Z. II, 566.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20	0,2500	516	531	547	563	579	595	610	626	642
21	658	674	690	707	723	739	755	771	788	804
22	821	837	854	870	887	903	920	937	953	970
23	987	*004	*021	*038	*055	*072	*089	*106	*123	*141
24	0,3158	175	193	210	228	245	263	280	298	316
25	333	351	369	387	405	423	441	459	477	495
26	514	532	550	569	587	605	624	643	661	680
27	699	717	736	755	774	793	812	831	850	870
28	889	908	928	947	967	986	*006	*025	*045	*065
29	0,4085	104	124	144	164	184	205	225	245	265
30	286	306	327	347	365	389	409	430	451	472
31	493	514	535	556	577	599	620	641	663	684
32	706	728	749	771	793	815	837	859	881	903
33	925	948	970	993	*015	*038	*060	*083	*106	*129
34	0,5152	175	198	221	244	267	291	314	337	361
35	385	408	432	456	480	504	528	552	576	601
36	625	650	674	699	721	748	773	798	813	848
37	873	898	924	949	974	*000	*026	*051	*077	*163
38	0,6129	155	181	208	234	260	287	313	340	367
39	393	420	447	475	502	529	556	584	611	639
40	667	695	722	750	779	807	835	863	892	921
41	949	978	*007	*036	*065	*094	*123	*153	*182	*212
42	0,7241	271	301	331	361	391	422	452	483	513
43	544	575	606	637	668	699	731	762	794	825
44	857	889	921	953	986	*018	*051	*083	*116	*149
45	0,8182	215	248	282	315	349	382	416	450	484
46	519	553	587	622	657	692	727	762	797	832
47	868	904	939	975	*011	*048	*084	*121	*157	*194
48	0,9231	268	305	342	380	418	455	493	531	570
49	608	646	685	724	763	802	841	881	920	960
50	1,000	004	008	012	016	020	024	028	033	037
51	041	045	049	053	058	062	066	070	075	079
52	083	088	092	096	101	105	110	114	119	123
53	128	132	137	141	146	151	155	160	165	169
54	174	179	183	188	193	198	203	208	212	217
55	222	227	232	237	242	247	252	257	262	268
56	273	278	283	288	294	299	304	309	315	320
57	326	331	336	342	347	353	358	364	370	375
58	381	387	392	398	404	410	415	421	427	433
59	439	445	451	457	463	469	475	484	488	494

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
60	1,500	506	513	519	525	532	538	545	551	556
61	564	571	577	584	591	597	604	611	618	625
62	632	639	646	653	660	667	674	681	688	695
63	703	710	717	725	732	740	747	755	762	770
64	778	786	793	801	809	817	825	833	841	849
65	857	865	874	882	890	899	907	915	924	933
66	941	950	959	967	976	985	994	*003	*012	*021
67	2,030	040	049	058	067	077	086	096	106	115
68	125	135	145	155	165	175	185	195	205	215
69	226	236	247	257	268	279	289	300	311	322
70	333	344	356	367	378	390	401	413	425	436
71	448	460	472	484	497	509	521	534	546	559
72	571	584	597	610	623	636	650	663	676	690
73	704	717	731	745	759	774	788	802	817	831
74	846	861	876	891	906	922	937	953	968	984
75	3,000	016	032	049	065	082	098	115	132	149
76	167	184	202	219	237	255	274	292	310	329
77	348	367	386	405	425	444	464	484	505	525
78	545	566	587	608	630	651	673	695	717	739
79	762	785	808	831	854	878	902	926	950	975
80	4,000	025	051	076	102	128	155	181	208	236
81	263	291	319	348	376	405	435	465	495	525
82	556	587	618	650	682	714	747	780	814	848
83	882	917	952	988	*024	*061	*098	*135	*173	*211
84	5,250	289	329	369	410	452	494	536	579	623
85	667	711	757	803	849	897	944	993	*042	*092
86	6,143	194	246	299	353	407	463	519	576	654
87	692	752	813	874	937	*000	*065	*130	*197	*264
88	7,333	403	475	547	621	696	772	850	929	*009
89	8,091	174	259	346	434	524	615	769	804	901
90	9,000	101	204	309	417	526	638	753	870	989
91	10,11	10,33	10,36	10,49	10,63	10,77	10,90	11,05	11,20	11,35
92	11,50	11,66	11,82	11,99	12,16	12,33	12,51	12,70	12,89	13,08
93	13,29	13,49	13,71	13,93	14,15	14,38	14,63	14,87	15,13	15,39
94	15,67	15,95	16,24	16,54	16,86	17,18	17,52	17,87	18,23	18,61
95	19,00	19,41	19,83	20,28	20,74	21,22	21,73	22,26	22,81	23,39
96	24,00	24,64	25,32	26,03	26,78	27,57	28,41	29,30	30,25	31,26
97	32,33	33,48	34,71	36,04	37,46	39,00	40,67	42,48	44,45	46,62
98	49,00	51,6	54,6	57,8	61,5	65,7	70,4	75,9	82,3	89,9
99	99,0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

Sachregister.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

